

Untersuchungen zur Mikrotribologie unter Hochfrequenter Oszillatorischer Anregung

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Sylvia Hanke
aus Berlin

genehmigt von der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
03.05.2013

Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr. Arnold Adam

Hauptberichterstatter

Prof. Dr. Diethelm Johannsmann

Mitberichterstatter

Priv.-Doz. Dr. Jörg Adams

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2009 bis Mai 2013 am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Clausthal im Arbeitskreis von Prof. Dr. Diethelm Johannsmann angefertigt.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Diethelm Johannsmann für die Bereitstellung dieses interessanten Themas, die intensive Betreuung und die Hilfe bei physikalischen Fragestellungen während meiner Dissertationszeit.

PD Jörg Adams möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Dana Schulte und Lienhard Wegewitz danke ich für die Erstellung der AFM- und XPS-Daten.

Dr. Jan Namyslo danke ich für die Erstellung der NMR-Spektren.

Bei Judith Petri und Astrid Peschel möchte ich mich für die Hilfe bei der Vakuumbeschichtung der Schwingquarze und für die Anleitung zur Durchführung und Auswertung der Kontaktwinkelmessungen bedanken.

Ich danke Prof. Eike Hübner, der mein Forschungsprojekt mit vielen hilfreichen Ideen und Anregungen, sowohl bei praktischen, als auch theoretischen Fragestellungen bereicherte. Vielen Dank für die Vermittlung der Mikroelementaranalyse.

Des Weiteren bedanke ich mich auf diesem Wege bei meinen Seminar-Studenten Max Fischer, Tyll Freese, Sascha Kenzler, Stephan Kusch, Christian Otto und Sven Schöbel, welche mich bei praktischen Arbeiten im Labor unterstützt haben.

Vielen Dank für die kritische Korrektur meiner Arbeit möchte ich hiermit Prof. Eike Hübner, Dr. Arne Langhoff, Katja Pohl, Rebekka König und Stefanie Telsemeyer-Schauer aussprechen.

Mein ganz besonderer Dank gilt Rouven Kerl für die ständige Unterstützung. Des Weiteren danke ich meinen ehemaligen Kommilitonen Dr. Friederike Hinrichs, Maria Möller, Nina Kammerhoff und Swetlana Scherbakov für die schöne Studien- und Promotionszeit.

Meinen Eltern Peter und Christine Hanke, die mich nicht nur finanziell, sondern auch moralisch fortwährend unterstützt haben, möchte ich auf diesem Wege noch einmal ganz herzlich danken. Für die vielen guten Ratschläge danke ich meinem Bruder Jochen Hanke.

Inhaltsverzeichnis

DANKSAGUNG	I
INHALTSVERZEICHNIS	III
1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
2. EINLEITUNG IN DIE KONTAKTMECHANIK	3
2.1. Geschichte der Reibungsphysik	3
2.2. Kontaktmodelle	6
2.3. Reibung	9
3. THEORIE DER VERWENDETEN MESSMETHODE	11
3.1. Quarzmikrowaage	11
3.2. Bestimmung des komplexen Leitwertes	12
3.3. Ersatzschaltbilder	14
3.4. Die QCM als Schichtdickenmonitor im Nanometerbereich	16
3.5. Die QCM als Messgerät für mikrotribologische Untersuchungen	17
3.6. Amplitudenabhängigkeit von Frequenz und Bandbreite	19
4. DENKBARE MESSERGEBNISSE	23
5. EXPERIMENTELLES	29
5.1. Materialien	29
5.2. Versuchsdurchführung der tribologischen Experimente	31
5.3. Darstellung der Polymerlösungen	32
5.4. Beschichtung der Schwingquarze	32

5.5. Bestimmung der Glasübergangstemperatur	33
5.6. Bestimmung der Oberflächenrauheit	34
5.7. Hydrophobisierung der Glaskugeln	36
5.8. Funktionalisierung der Glaskugeln mit einem fluorhaltigen Silan	43
6. ERGEBNISSE	49
6.1. Vorversuche	49
6.2. Variation der Kugelgröße	54
6.3. Variation der Normalkraft	57
6.4. Variation der Luftfeuchte	61
6.5. Variation der chemischen Kugelbeschaffenheit	62
6.6. Amplitudensprungexperimente	68
6.7. Abschätzung des Kontaktradius sowie der Frequenzverschiebung	69
6.8. Berechnung des Reibungskoeffizienten	71
7. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	73
8. ANHANG	79
8.1. Berechnung der Bedeckung einer 50 µm Glaskugel	79
8.2. Berechnung der Eindringtiefe einer Glaskugel	80
9. LITERATURVERZEICHNIS	81
10. LISTE DER VERWENDETEN CHEMIKALIEN	91
11. LISTE DER VERWENDETEN SYMBOLE UND KONSTANTEN	93
12. LISTE DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN	95

1. Einleitung und Aufgabenstellung

In der vorliegenden Arbeit wurden Kugel-Platte-Wechselwirkungen mit der Quarzmikrowaage untersucht. Bedingt durch den Trend zur Miniaturisierung ist dieser Forschungszweig in das Zentrum des Interesses gerückt^[1,2]. Befinden sich zwei Körper miteinander in Kontakt, so kommt es zu Reibungsphänomenen, d.h. Abgleiten, Wärmeentwicklung und Verschleiß. Diese Abnutzungserscheinungen bedeuten einen erheblichen Mehraufwand an Energie und begrenzen gleichzeitig die Lebensdauer. Bei Makrosystemen werden daher oft Schmiermittel eingesetzt, um die Reibung und den Verschleiß zu minimieren und im Fall von Kühl-Schmiermitteln auch, um die Wärme abzutransportieren^[3]. Mikro-Elektro-Mechanische-Systeme, kurz MEMS, bieten jedoch oft nicht den Raum um ein geeignetes Schmiermittel gezielt einzusetzen^[4,5]. Da die Reibung als ein klassisches Multiskalenproblem angesehen werden kann, ist es demzufolge sinnvoll, sie zusätzlich zur Makroskala in Mikro- und Nanoskala zu gliedern. Die Nanotribologie ist durch die Verwendung der Rasterkraftmikroskopie recht gut erforscht, ist aber, begrenzt durch die Beschränkung auf einen einzigen Kontakt („*Single-Asperity-Contact*“), nur bedingt praxisrelevant^[6,7]. Die Mikroskala betrachtet „*Multi-Asperity-Contacts*“, also eine Vielzahl an Mikrokontakten zeitgleich, wodurch ein Bezug zur Praxis erhalten bleibt. Daher wurden Mikrokontakte intensiv erforscht und modelliert^[3,8]. Bedingt durch die geringe Masse von Mikrosystemen weisen diese eine sehr hohe Eigenfrequenz auf, was zu einer Einschränkung bei vielen Analysemethoden führt. Die Quarzmikrowaage arbeitet mit Frequenzen im MHz-Bereich und hat sich dadurch als Messinstrument mikroskaliger Kontaktphänomene etabliert. In der vorliegenden Arbeit soll zunächst, in Kapitel 2, eine Einführung in das Gebiet der klassischen Kontaktmechanik gegeben werden. In Kapitel 3 wird der Fokus auf das verwendete Messinstrument, die Quarzmikrowaage, gelegt. Erläutert werden sollen sowohl die Funktionsweise im Allgemeinen, als auch die klassische Verwendung als Schichtdickenmonitor und die Verwendung zur Untersuchung mikrotribologischer Systeme. In Kapitel 4 soll eine Übersicht der theoretisch möglichen Ergebnisse mit dem dazugehörigen physikalischen Hintergrund gegeben werden. Bei den Kugeln, die in dieser Arbeit untersucht werden sollten, handelte es sich um Glaspartikel, wobei die Oberfläche chemisch modifiziert wurde. Als Platte sollten Schwingquarze verwendet werden, die mit Polymeren, in Form von Schleuderfilmen, beschichtet wurden. Die genauen Versuchsvorschriften, die Analysemethoden und Ergebnisse für die Oberflächenmodifikation, sowie alle Angaben zu den verwendeten Materialien, finden sich in Kapitel 5.

Der Ergebnisteil in Kapitel 6 zeigt schließlich die Daten der mikrotribologischen Messreihen. Es wurden systematisch die folgenden Einflussparameter variiert:

- **Kugelgröße**

Der Durchmesser der Glaskugeln wurde zwischen 50 μm und 275 μm variiert.

- **Normalkraft**

Die auf die Kugeln wirkende zusätzliche Last wurde durch Auflegen von Gewichten auf eine Trägerplatte schrittweise von +0,5 g bis +3 g erhöht.

- **Substrat**

Die Oberfläche der Schwingquarze wurde mit Polymerfilmen derart beschichtet, dass über das Verhältnis der verwendeten Monomere die Glasübergangstemperatur auf +37 °C bzw. +105 °C eingestellt wurde.

- **Luftfeuchte**

Die relative Luftfeuchte wurde während der Messungen über Salzlösungen auf konstante Werte von 4 %, 40 % und 80 % eingestellt.

- **die Hydrophilie der Kugeloberfläche**

Die verwendeten Glaskugeln wurden in ihrer Oberflächenbeschaffenheit durch Silanisierungsreaktionen chemisch modifiziert, um eine hydrophobe oder fluorhaltige Oberfläche zu erzielen.

In Kapitel 7 werden die Ergebnisse nochmals zusammengefasst und es wird ein Ausblick auf mögliche weiterführende Arbeiten gegeben.

2. Einleitung in die Kontaktmechanik

2.1. Geschichte der Reibungsphysik

Reibung zwischen zwei Körpern ist schon seit vielen Jahrhunderten Gegenstand der Forschung. Bereits *Leonardo da Vinci* (1452–1519) leistete Pionierarbeit, indem er erste quantitative Untersuchungen zur Reibungsphysik durchführte, wobei die verwendete Apparatur noch vergleichsweise einfach war. So bestimmte er den Winkel einer schiefen Ebene, der notwendig war, um einen Körper auf der Ebene ins Gleiten zu bringen (a). Des Weiteren bestimmte er die Kraft, die benötigt wurde, um einen Körper auf einer horizontalen Ebene ins Gleiten zu bringen (b und c).

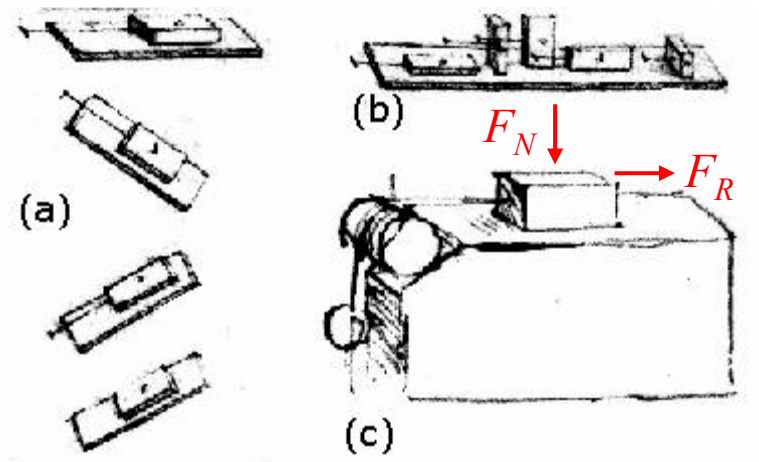


Abb. 1: Auszug aus dem Skizzenbuch da Vincis (Codex Madrid)^[9]

Erst rund 200 Jahre nach *da Vincis* Untersuchungen wurden diese Ergebnisse von dem französischen Physiker *Guillaume Amontons* (1663–1705) weiter entwickelt, indem er Federn verwendete um laterale Reibungskräfte zu untersuchen. Dabei postulierte er die folgenden Gesetzmäßigkeiten:

- Die Reibungskraft F_R ist proportional der Normalkraft F_N .
- Die Reibungskraft ist unabhängig von der apparenten (geometrischen) Kontaktfläche.

Leonhard Euler (1707–1783) näherte sich der Reibungsphysik sowohl aus experimenteller, als auch aus mathematischer Sicht und war der erste, der zwischen Haft- und Gleitreibung unterschied. Er prägte die weit verbreitete dimensionslose Bezeichnung μ für den Reibungskoeffizienten, welcher das Verhältnis von Reibungskraft zur Normalkraft zwischen zwei Körpern beschreibt.

Beeindruckt von *Amontons* Arbeiten begann auch *Charles Augustin Coulomb* Reibungsphänomene zu ergründen und veröffentlichte in seinem *Essaie sur la théorie du frottement*^[10] seine Erkenntnisse wie folgt:

- Der statische Reibungskoeffizient μ_s steigt mit der Zeit an.
- In erster Näherung ist der dynamische Reibungskoeffizient μ_D von der Gleitgeschwindigkeit unabhängig.

Großen Fortschritt erlangte das Gebiet der Kontaktmechanik durch *Frank Philip Bowden* und *David Tabor*, die erstmals auf die Rauheit der interagierenden Körper hinwiesen, wodurch ein wahrer Boom in den Untersuchungen rauer Oberflächen ausgelöst wurde. Eine Kernerkenntnis war, dass die wahre Kontaktfläche deutlich geringer als die apparente Kontaktfläche ist. Damit konnte auch der scheinbare Widerspruch *Amontons* gelöst werden, wonach die Reibungskraft unabhängig von der apparenten Konraktfläche sei, denn im Gegensatz zur apparenten Kontaktfläche ist die wahre Kontaktfläche sehr wohl proportional zur Reibungskraft^[11].

Durch die Entwicklung der Eisenbahn rückte die Reibungslehre erneut besonders in das zentrale Interesse. Der Begriff *Tribologie* (gr.: Reibungslehre) wurde erst ab etwa 1966 verwendet und von *Peter Jost* geprägt^[12]. Da die Tribologie ein klassisches Multiskalenproblem ist, bei dem lokale und globale, schnelle und langsame Prozesse ineinander greifen, ist es sinnvoll, sie in Nano-, Mikro- und Makrotribologie zu untergliedern. Diese unterscheiden sich wie folgt:

- Nanotribologie
Single Asperity Contacts werden betrachtet, die Rauheit wird vernachlässigt.
- Mikrotribologie
Multi Asperity Contacts werden betrachtet, die Rauheit wird berücksichtigt.
- Makrotribologie
Der gesamte Apparat wird modelliert.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Mikrotribologie, da sie den zu untersuchenden Bereich in seiner Komplexität einschränkt, jedoch nicht zu stark vereinfacht und damit im Gegensatz zur Nanotribologie praxisrelevant bleibt^[13]. Des Weiteren sind es besonders die Phänomene der Mikrotribologie, die bisher unverstanden sind, wie folgendes Zitat von *Valentin L. Popov* eindrucksvoll belegt:

„Zwischen der klassischen Tribologie und der Nanotribologie gibt es aber eine Lücke, die bisher nicht gefüllt wurde.“^[12]

Die bekannten Theorien zur Kontaktmechanik sollen im Folgenden näher erläutert werden.

2.2. Kontaktmodelle

Im Jahr 1882 löste der deutsche Physiker Heinrich Hertz als erster das Problem des Kontaktes zwischen zwei elastischen Körpern mit gekrümmter Oberfläche (Kugel-Kugel, bzw. Kugel-Platte)^[14]. Bei der Berührung zweier idealer, glatter, harter Kugeln entsteht ohne Adhäsion ein Punktkontakt, wohingegen nach Hertz in der Realität durch Oberflächenkräfte und elastische und plastische Deformierbarkeiten eine Vergrößerung des Kontaktes zu einer endlichen Kontaktfläche führt. Innerhalb der sich berührenden Körper entsteht eine charakteristische Spannungsverteilung. In der Mitte des Kontaktes ist der vertikale Druck am stärksten. Dieser Druck wird auch Hertzsche Pressung genannt und ist abhängig von der Kraft, den jeweiligen Krümmungsradien und den Elastizitätsmodulen. Werden folgende Vereinfachungen angenommen:

- Die Kontaktfläche ist klein gegenüber dem Kugelradius.
- Es werden linear-elastische, homogene und isotrope Körper betrachtet.
- Die Spannungen sind klein und innerhalb des elastischen Limits.

so berechnet sich der Hertzsche Kontaktradius a_{Hertz} nach der folgenden Gleichung für den Kugel-Platte-Kontakt:

$$a_{Hertz} = \sqrt[3]{\frac{3R \cdot L}{4E^*}} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{E^*} = \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right) \quad \text{Gleichung 1}$$

mit R : dem Radius der Kugel; L : der Last, E_i : dem Elastizitätsmodul und ν_i : der Poisson-Zahl des Materials i . Für den Kontaktradius in Abhängigkeit von der Eindringtiefe d und die Last L gilt (s. Abb. 3):

$$a_{Hertz} = \sqrt{R \cdot d} \quad L = \frac{4}{3} E^* \cdot \sqrt{R} \cdot d^{3/2} \quad \text{Gleichung 2}$$

1970 präsentierten *Johnson, Kendall und Roberts* (JKR-Theorie)^[15] die Lösung für die Abreißkraft zweier elastischer Körper unter Berücksichtigung von kurzreichweitigen Oberflächenenergien $\Delta\gamma$:

$$F_A = -\frac{3}{2} \pi \cdot \Delta\gamma \cdot R \quad \text{Gleichung 3}$$

Der Radius der Kontaktfläche ändert sich entsprechend der JKR-Theorie zu:

$$a_{JKR} = \sqrt[3]{\frac{3R}{4E^*} \left(L + 3\pi\Delta\gamma R + \sqrt{6\pi\Delta\gamma RL + (3\pi\Delta\gamma R)^2} \right)}$$

Gleichung 4

Die daraus resultierenden Kontaktradien für das Hertz- und das JKR-Modell bei Variation der Last werden in der folgenden Abbildung gezeigt:

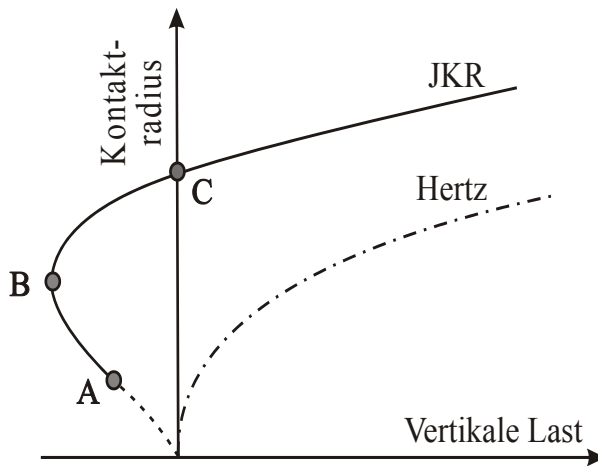


Abb. 2: Vergleich der Kontaktradien nach dem JKR- und dem Hertz-Modell. Unter positiver Last ist der a_{JKR} größer als a_{Hertz} . Wird die Last auf Null abgesenkt, so entsteht nach JKR, durch attraktive Wechselwirkungen, ein endlicher Radius, der durch den Punkt C gekennzeichnet ist. Wirkt eine negative Last auf das System, so sinkt der Kontaktradius weiter ab, bis schließlich am Punkt B das System instabil wird und die Kontakte sich trennen. Am Punkt B gilt für die Adhäsionskraft Gleichung 3. Experimentelle Daten von Gelatine-Kugeln in Kontakt mit Plexiglas stimmen sehr gut mit dem JKR-Modell überein (Graphik adaptiert von^[16]).

Nur 4 Jahre später präsentierten *Derjaguin, Müller und Toporov* (DMT-Theorie) einen alternativen Lösungsvorschlag für das adhäsive Kontaktproblem ohne Last, bei dem die langreichweitigen Oberflächenkräfte (Van der Waals-Kräfte) harter Kugeln berücksichtigt werden^[17-19]. Für die Abreißkraft gilt entsprechend:

$$F_A = -2\pi \cdot \Delta\gamma \cdot R$$

Gleichung 5

Tabor kam 1977 zu dem Schluss, dass sowohl die DMT- als auch die JKR-Theorie korrekte Lösungen, jedoch die beiden Extrema, des gleichen Problems sind^[20]. Er führte den Tabor-Koeffizienten μ ein, mit z_0 , dem Gleichgewichtsabstand zwischen beiden Körpern.

$$\mu = \frac{d}{z_0} \approx \sqrt[3]{\frac{R(\Delta\gamma)^2}{E^* z_0^3}}$$

Gleichung 6

Die JKR-Theorie gilt für große elastische Kugeln und führt zu sehr großen μ , wohingegen die DMT-Theorie für kleine starre Kugeln gilt und zu kleinen μ führt.

Zusammengefasst ergibt sich somit:

- Die Hertz-Theorie gilt für elastische Körper.
- Die JKR-Theorie gilt für große elastische Kugeln unter Berücksichtigung der Adhäsion in der Kontaktzone.
- Die DMT-Theorie gilt für kleine steife Kugeln unter Berücksichtigung von Adhäsion und Van der Waals- Kräften.

Da in den Experimenten, welche im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, der Tabor-Parameter größer als 1 ist, bildet die JKR-Theorie die Messergebnisse deutlich genauer ab als die DMT-Theorie.

Abb. 3 soll noch einmal einen Überblick über die verschiedenen Modelle der Kontaktmechanik vermitteln. Die roten Pfeile symbolisieren Wechselwirkungen zwischen den jeweiligen Körpern.

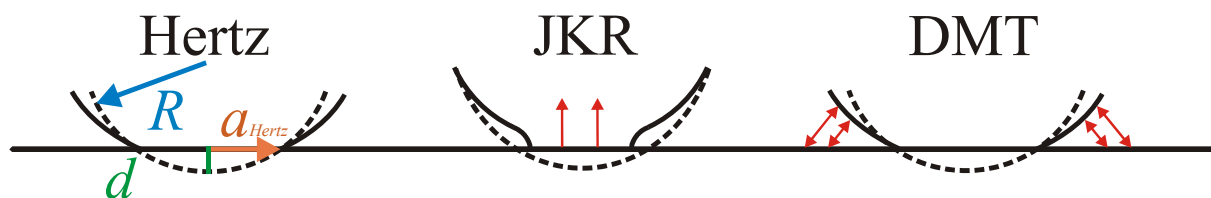


Abb. 3: Die verschiedenen Modelle der Kontaktmechanik; Hertz-, JKR- und DMT-Theorie. Zusätzlich sind im Hertz-Modell der Kontaktradius a_{Hertz} , der Kugelradius R und die Eindringtiefe d dargestellt.

2.3. Reibung

Bei der Reibung muss zwischen Haft- (bzw. Ruhe-), Gleit- und Rollreibung unterschieden werden. Zu Ehren von *Charles Augustin Coulomb* werden Haft- und Gleitreibung, wenn sie proportional zur Normalkraft sind, oft auch als Coulomb-Reibung bezeichnet. Die Haftreibung ist bei gleicher Normalkraft meist größer als die Gleitreibung, da zunächst eine Mindestkraft erreicht werden muss, um einen Körper ins Gleiten zu bringen^[21]. Der Körper gleitet im Folgenden entweder konstant weiter oder vollführt eine „*Slip-Stick*“ Bewegung, bei der sich haftende und gleitende Zustände abwechseln. Diese *Slip-Stick* Bewegung wurde in vielen Systemen wie z.B. bei Erdbeben beobachtet. Dabei entspricht das Erdbeben selbst der Slip-Phase und die nachfolgende Ruhezeit der Stick-Phase, wobei sich auch während eines Bebens beide Phasen oft abwechseln. Wie erwähnt, ist die Gleitreibungskraft oft näherungsweise proportional zu der Normalkraft^[22] wie durch das Coulomb-Amontons Gesetz beschrieben (s. Kap. 2.1):

$$F_R = \mu \cdot F_N$$

Gleichung 7

Dabei ist μ der Reibungskoeffizient, welcher neben der Abhängigkeit von Luftfeuchte und Rauheit des Substrats materialspezifisch ist. Bei einigen Materialkombinationen kann es zu einem Kriechen des Materials kommen, bei der die Reibungskraft entgegen Gleichung 7 geschwindigkeitsabhängig wird. Dies wurde beispielsweise von *Baumberger et. al.* dokumentiert, indem das makroskopische Reibungsverhalten von Papier auf Papier untersucht wurde^[23]. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass es unter bestimmten Bedingungen eine kritische Geschwindigkeit gibt, ab der der Reibungskoeffizient geschwindigkeitsabhängig wird. Generell wird die Gleitreibung häufig mit Verschleiß in Verbindung gebracht, da verschiedenste Unebenheiten beider sich berührender Oberflächen zu Kollisionen führen. Dadurch kann es beispielsweise zu Abrasion in der Kontaktzone kommen. Bei der so genannten Rollreibung entsteht ein Energieverlust im Kontaktbereich, wenn eine nicht ideal starre Kugel auf einem Substrat abrollt. In diesem Fall wirkt ein Drehmoment der Zugkraft entgegen und führt zu einer plastischen Verformung von Kugel und/oder Substrat. Rollreibung hat unter den genannten Reibungsformen den kleinsten Wert, was beispielsweise in Kugellagern ausgenutzt wird^[24,25]. Um Rollreibung auszuschließen, wurden in der vorliegenden Arbeit sämtliche Kugeln auf einer Trägerplatte fixiert. Daher soll die Rollreibung hier auch nicht weiter betrachtet werden.

3. Theorie der verwendeten Messmethode

3.1. Quarzmikrowaage

Die Quarzmikrowaage (*Quartz Crystal Microbalance*; QCM) ist ein weit verbreiteter akustischer Sensor in Wissenschaft und Technik^[26-28]. Herzstück der QCM ist ein Schwingquarz aus einem SiO₂-Einkristall in α -Modifikation^[29]. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes wird das Material deformiert. Dieser Effekt wird auch inverser Piezoeffekt genannt (gr. *piezo*: ich drücke) und ist umkehrbar^[30]. Also kann mit einem Wechselfeld der Quarz zum Schwingen angeregt werden. Die Schwingung des Quarzes wiederum induziert eine Polarisierung und sofern die Frequenz von Wechselfeld und Eigenfrequenz des Quarzes übereinstimmen tritt Resonanz auf. Die Fundamentalfrequenz des Quarzes wird sowohl durch die Materialkonstanten (Schallgeschwindigkeit innerhalb des Quarzes) als auch die Abmessungen bestimmt. Man unterscheidet zwischen Biege-, Dehnungs-, Flächen- und Dickenscherschwingern.

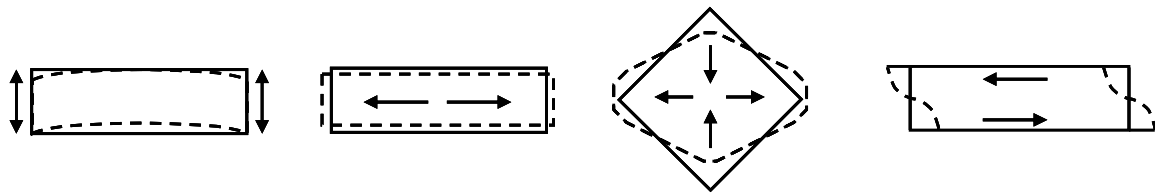


Abb. 4: von links nach rechts: Biege-, Dehnungs-, Flächen- und Dickenscherschwinger

Dickenscherschwinger in Form eines AT-Schnittes (ein spezieller Schnitt, welcher bewirkt, dass die Resonanzfrequenz der Dickenschwingung näherungsweise temperaturunabhängig wird) sind gegenüber äußeren Einflüssen, insbesondere der Umgebungstemperatur, außerordentlich stabil und werden, wie in der vorliegenden Arbeit, häufig als Schwingquarz verwendet. Die Fundamentalfrequenz f_F eines solchen Quarzes wird durch seine Dicke d_q bestimmt, da im Grundton die Schwingung einer stehenden Welle entspricht. Es gilt:

$$d_q = \frac{\lambda}{2} \quad \text{Gleichung 8}$$

$$f_F = \frac{c_q}{\lambda} = \frac{c_q}{2d_q} \quad \text{Gleichung 9}$$

Dabei ist λ die Wellenlänge und c_q die Schallgeschwindigkeit des Quarzes ($3340 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$).

Die geraden Harmonischen können aus Symmetriegründen nicht angeregt werden. Da sie Potentiale mit gleichem Vorzeichen an den Quarzoberflächen aufweisen, erzeugen sie keine Nettopolarisation. Dahingegen können die ungeraden Harmonischen durch die asymmetrische Polarisation der Quarzoberflächen mit den Resonanzfrequenzen

$$f_n = n \cdot f_F \quad \text{Gleichung 10}$$

angeregt werden ($n = 1, 3, 5, 7, \dots$; Obertonordnung).

3.2. Bestimmung des komplexen Leitwertes

Die Eigenmoden eines Schwingquarzes werden durch charakteristische Parameter, die Resonanzfrequenz f_r und die Dämpfung Γ , bestimmt. Die Dämpfung entspricht der halben Breite bei halbem Maximum und wird im Folgenden lediglich Bandbreite Γ genannt.

Des Weiteren kann durch Verwendung eines Impedanzanalysators die Admittanz Y als Funktion der Frequenz bestimmt werden.

$$Y = \frac{1}{Z} = G + iB \quad \text{Gleichung 11}$$

Hierbei sind Z die Impedanz, G die Konduktanz und B die Suszeptanz. Die Resonanzparameter können über einen nichtlinearen Fit ermittelt werden^[31]. Dabei dient eine modifizierte Lorentz-Kurve als Fitfunktion^[32].

$$G_{fit} = G_{max} \left[\frac{f^2 (2\Gamma)^2}{(f_r^2 - f^2)^2 + (2\Gamma)^2 f^2} \cos \varphi - \frac{(f_r^2 - f^2)}{(f_r^2 - f^2)^2 + (2\Gamma)^2 f^2} \sin \varphi \right] + G_{off} \quad \text{Gleichung 12}$$

$$B_{fit} = G_{max} \left[-\frac{f^2 (2\Gamma)^2}{(f_r^2 - f^2)^2 + (2\Gamma)^2 f^2} \sin \varphi - \frac{(f_r^2 - f^2)}{(f_r^2 - f^2)^2 + (2\Gamma)^2 f^2} \cos \varphi \right] + B_{off} \quad \text{Gleichung 13}$$

Es ergibt sich für die Resonanzkurve eines Schwingquarzes mit einem Zoll Durchmesser und einer Fundamentalfrequenz von 5 MHz die folgende Abhängigkeit von G und B von der Frequenz:

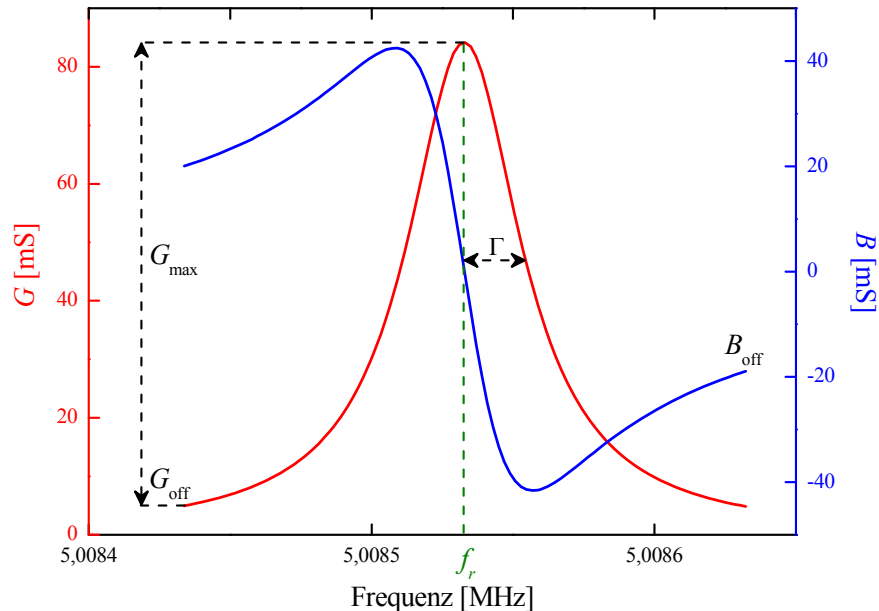


Abb. 5: Resonanzkurve eines 1 Zoll (2,54 cm) Schwingquarzes mit einer Dicke von 330 μm und somit einer Fundamentalfrequenz von 5 MHz; aufgenommen mittels eines Impedanzanalysators.

Des Weiteren kann es bei Anregung hoher Obertöne zu Kopplungen zwischen der reinen Scher-Mode und so genannten anharmonischen Seitenbanden kommen (Abb. 6.). Dies sind Schwingungsmoden mit einem vertikalen Anteil in der Bewegung. Da bei solchen Kopplungen ein Fit der reinen Scher-Mode nicht mehr gut durchgeführt werden kann, wird üblicherweise bei niedrigeren Obertönen (bis maximal $n = 7$) – entsprechend niedrigeren Frequenzen – gemessen^[33].

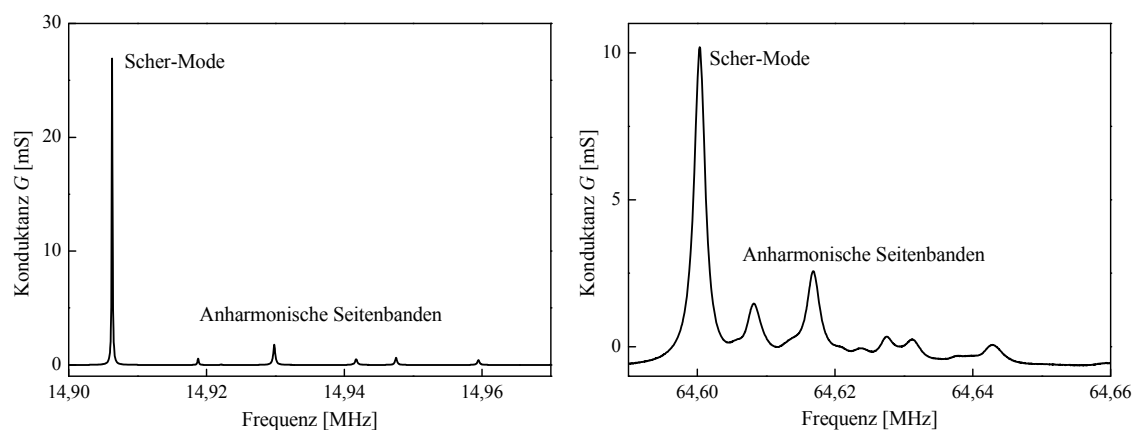


Abb. 6: Anharmonische Seitenbanden **links:** getrennt von der Schermode **rechts:** gekoppelt mit der Scher-Mode

3.3. Ersatzschaltbilder

Bedingt durch ihre piezoelektrischen Eigenschaften stellen Schwingquarze elektromechanische Koppler dar. Dabei entsprechen die gemessenen elektrischen Größen den mechanischen Größen und die Schwingquarze werden daher oft in Ersatzschaltbildern dargestellt. Der *Butterworth-van Dyke* Ersatzschaltkreis gilt mit einigen Vereinfachungen sehr gut für einen frei schwingenden Quarz^[34].

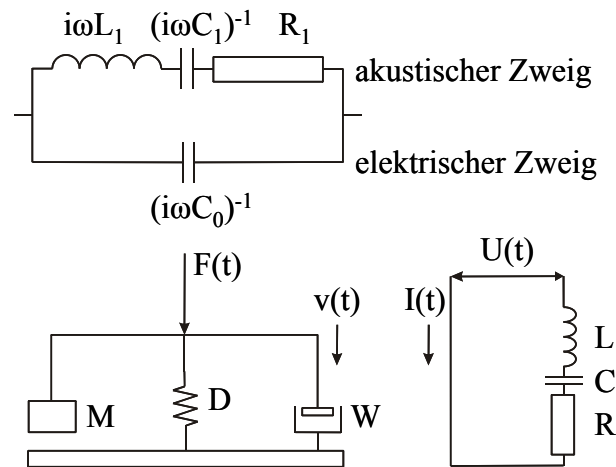


Abb. 7: Ersatzschaltkreis für einen frei schwingenden Quarz (*Butterworth-van Dyke*) und das elektromechanische Analogon^[34]

Dieses Schaltbild besteht aus einem akustischen und einem elektrischen Zweig, wobei letzterer in Form eines Kondensators mit der Kapazität C_0 die elektrische Kapazität zwischen Front- und Rückelektrode des Quarzes darstellt. Der akustische Zweig hingegen besteht aus drei Elementen. Erstens, der akustischen Induktivität L_1 , welche der halben Masse des Quarzes entspricht^[35]. Zweitens, der akustischen Kapazität C_1 , welche $2d_q/[\pi^2 A_{eff} G_q (1 - \kappa^2)]$ entspricht mit d_q der Dicke des Quarzes, A_{eff} der aktiven Fläche des Quarzes, G_q dem Schermodul und κ dem piezoelektrischen Kopplungskoeffizienten und drittens ist der akustische Widerstand R_1 proportional zu der Dämpfung des Quarzes. Die Resonanzfrequenz, die Dämpfung und der Qualitätsfaktor Q ergeben sich zu:

$$2\pi f_F = \frac{1}{\sqrt{L_1 C_1}} \quad \text{Gleichung 14}$$

$$\Gamma_0 = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{R_1}{L_1} \quad \text{Gleichung 15}$$

$$Q = \frac{f_F}{2\Gamma_0} = \frac{2\pi}{R_1} \sqrt{\frac{L_1}{C_1}} \quad \text{Gleichung 16}$$

Der *Butterworth-van Dyke* Ersatzschaltkreis kann mit wenigen Abwandlungen auch für die Beschreibung von Schwingquarzen mit homogenen Schichten oder in flüssigen Medien verwendet werden. So wird eine aufgebraute homogene Schicht beispielsweise mit einer zusätzlichen Lastimpedanz im akustischen Zweig berücksichtigt.

3.4. Die QCM als Schichtdickenmonitor im Nanometerbereich

Die Quarzmikrowaage ist ein weit verbreiteter akustischer Sensor, der beispielsweise zur Detektion der Adsorption von Biomolekülen^[36,37], Zellen^[38] oder oberflächengebundenen Polymeren^[36,39] Anwendung findet.

Beim Einsatz als Schichtdickenmonitor wird durch Aufbringen einer starren Schicht die Resonanzfrequenz zu kleineren Werten hin verschoben, da die Gesamt-Resonatordicke umgekehrt proportional zur Resonanzfrequenz ist (Gleichung 9).

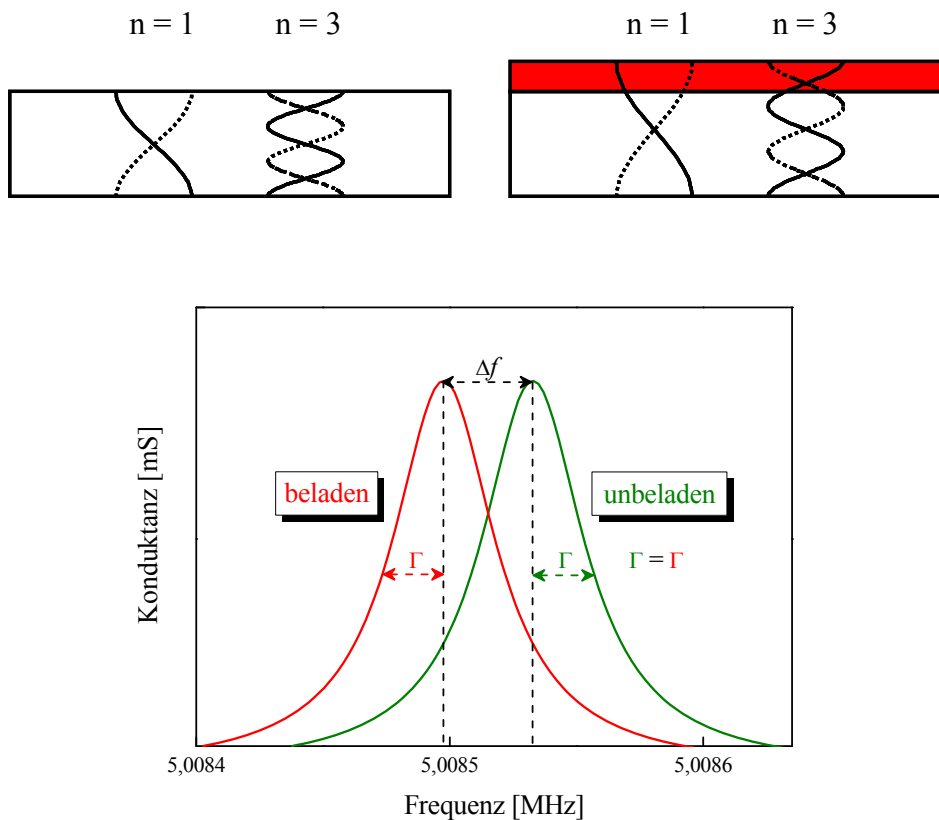


Abb. 8: oben: Veränderung der Oszillation des Quarzes durch Aufbringen einer starren Polymerschicht (rot) für den ersten und dritten Oberton. unten: erster Oberton: resultierende Konduktanzkurven des grün: unbeladenen und rot: mit einem Film beladenen Quarzes. Bei starren Polymerschichten bleibt die Bandbreite konstant wohingegen sich die Resonanzfrequenz zu kleineren Werten hin verschiebt.

Die ersten Untersuchungen dazu wurden bereits 1959 von *Sauerbrey* durchgeführt. Er konnte zeigen, dass sich mit der QCM sogar Massen von 10^{-16} kg messen lassen, wohingegen kommerzielle Waagen lediglich ab Massen von 10^{-10} kg einwandfrei arbeiten. Daher können adsorbierte Schichten mit einer Dicke von 1 Å nachgewiesen werden, was der QCM auch den Namen „QuarznanoWaage“ einbrachte^[40]. Nach *Sauerbrey* ist auch Gleichung 17 benannt,

mit der die Masse m_f der aufgetragenen Schicht und, bei bekannter Dichte, auch die Dicke der Schicht bestimmt werden kann^[40,41].

$$\Delta f = -m_f \frac{2n \cdot f_F^2}{A_{\text{eff}} Z_q} \quad \text{Gleichung 17}$$

Dabei entspricht Z_q der akustischen Impedanz des Quarzes ($8,84 \cdot 10^6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

Diese Gleichung behält solange ihre Gültigkeit, wie die aufgetragene Masse ideal an die Bewegung des Quarzes gekoppelt ist. Es muss dabei jedoch beachtet werden, dass es sich bei der Sauerbrey-Dicke nicht zwangsläufig um die geometrische Dicke handelt, da u.a. Inhomogenitäten der Schicht nicht berücksichtigt werden. Des Weiteren handelt es sich bei vielen Proben nicht um starre, sondern um viskoelastische Schichten. Dieser Fall wurde besonders von *Kanazawa et. al.* untersucht^[45,46]. Für die vorliegende Arbeit konnte dies jedoch vernachlässigt werden.

3.5. Die QCM als Messgerät für mikrotribologische Untersuchungen

Dybwad war 1985 einer der ersten, der mit der Quarzmikrowaage Versuche im Bereich der Kontaktmechanik durchführte^[47]. Dazu platzierte er eine Kugel auf einem Quarzresonator und beobachtete einen Anstieg der Frequenz. In Abb. 9 ist eine derartige Konduktanzkurve dargestellt. Das Signal verschiebt sich bei Beladung des Quarzes mit einer Kugel zu *höheren* Frequenzen, während sich zeitgleich die Resonanzkurve verbreitert. Diese Beobachtung stand im Gegensatz zu dem von *Sauerbrey* und *Kanazawa* vorhergesagten Verhalten. Deren Modelle sagten eine Verschiebung des Signals zu *niedrigeren* Frequenzen entsprechend Abb. 8 voraus, da die an den Quarz gekoppelte Masse seine Bewegung verlangsamt. *Dybwad* erklärte seine Beobachtung damit, dass eine große Kugel aufgrund ihrer Massenträgheit sich nicht der Bewegung des Schwingquarzes, die im MHz-Bereich liegt, anpassen kann. Ist diese Kugel durch einen Punktkontakt mit dem Quarz verbunden, übt sie auf den tangential ausgelenkten Quarz eine Rückstellkraft aus. Diese Rückstellkraft erhöht die Steifigkeit des Komposit-Resonators, wodurch die Frequenz ansteigt. Des Weiteren werden durch den Punktkontakt zwischen beiden Körpern Schallwellen in die Kugel hinein emittiert, was ein Ansteigen der Bandbreite erklärt. Auch die viskose Dissipation am Kontakt trägt zur Bandbreite bei.

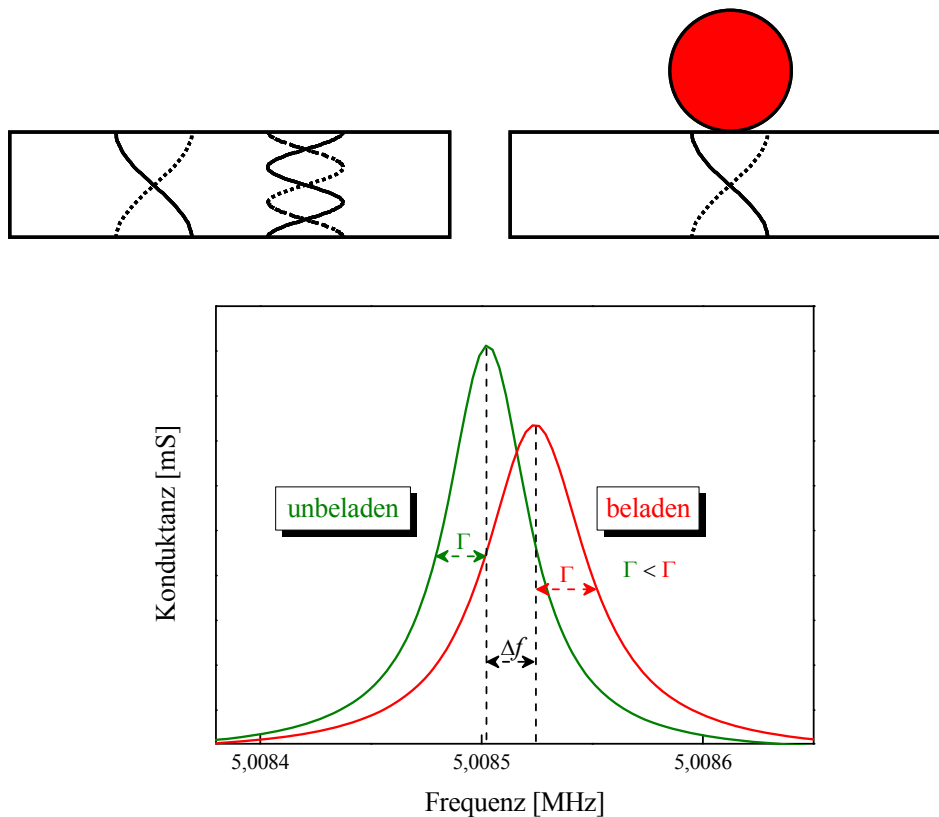


Abb. 9: **oben:** Schematische Darstellung für den unbeladenen und mit einer Kugel beladenen Quarz **unten:** resultierende Konduktanzkurven des **grün:** unbeladenen und **rot:** mit einer Kugel beladenen Quarzes. Δf und $\Delta \Gamma$ verschieben sich zu höheren Werten hin.

Der Kugel-Quarz-Kontakt entspricht also einem zweiten Resonator mit einer eigenen Resonanzfrequenz ω_K und einer eigenen Federkonstanten κ . Bei sehr kleinen Kugeln, die fest an die Oberfläche gebunden sind, ist diese Frequenz sehr viel größer als die Frequenz des Quarzes $\omega = 2\pi f$ und dies führt dann zu einer negativen Frequenzverschiebung, was dem Sauerbrey-Verhalten entspricht. Sind die Kugeln größer und nur schwach an die Oberfläche gebunden, so ist ω_K kleiner als ω und die Frequenz steigt.

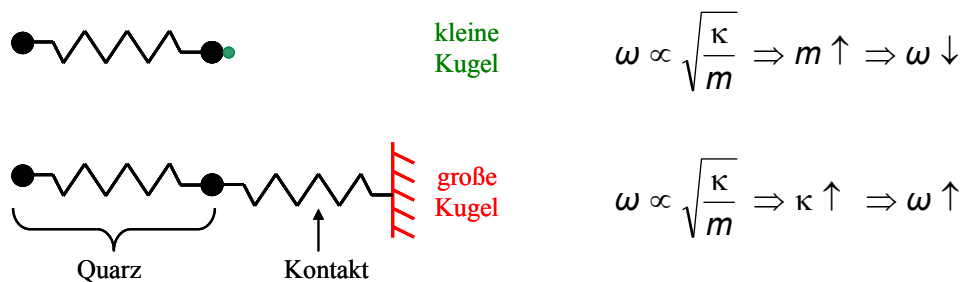


Abb. 10: Modellvorstellung **grün:** kleine, fest an die Oberfläche gekoppelte Kugel und **rot:** große Kugel, die sich aufgrund der Massenträgheit wie eine feste Wand verhält

Sind beide Frequenzen in etwa gleich, so können auch zwei Moden gefunden werden. Dies verkompliziert das Modell, denn *Dybwad* bezieht sich auf einen einzelnen Kugel-Platte-Kontakt und jeder weitere Kontakt führt zu einer weiteren Mode. Um diese Situation dennoch zu beschreiben wird die *Small Load Approximation* (Näherung für kleine Lasten; SLA)^[48], in der Literatur alternativ auch als *Surface Impedance Concept*^[49,50] (Konzept der Oberflächenimpedanz; SIC) bekannt, verwendet:

$$\frac{\Delta f + i\Delta\Gamma}{f_F} = \frac{i}{\pi} \frac{Z_L}{Z_q} = \frac{i}{\pi Z_q} \left\langle \frac{\sigma}{\dot{u}} \right\rangle_{\text{Fläche}} \quad \text{Gleichung 18}$$

wobei Z_L auch als Lastimpedanz bezeichnet wird. Der Term $\left\langle \frac{\sigma}{\dot{u}} \right\rangle_{\text{Fläche}}$ beschreibt dabei einen Mittelwert des Verhältnisses von tangentialer Spannung zur lateralen Geschwindigkeit über der Fläche^[51]. Die Last kann unterschiedlichster Natur sein, wie beispielsweise viskose Flüssigkeiten, wie von *Kanazawa* und *Borovikow*^[45-46] beschrieben. Insbesondere um das in dieser Arbeit behandelte Problem eines Punktkontaktes zwischen einer Kugel und einer Platte zu erfassen, wird die SLA verwendet, die bei bekannter Spannung und verschiedensten Lasten ein Modell zur Beschreibung der Änderung von Frequenz und Bandbreite liefert.

3.6. Amplitudenabhängigkeit von Frequenz und Bandbreite

Besonderes Interesse der Hochfrequenz-Kontaktmechanik gilt dem nichtlinearen Verhalten^[52], wenn beispielsweise ein Kontakt zwischen Substrat und Kugel bei hohen Anregungsamplituden bricht. Unter diesen Umständen werden Frequenz- und Bandbreitenänderung amplitudenabhängig. Dies geschieht zum Einen, weil die Kraft-Auslenkungs-Beziehung nichtlinear wird und zum Anderen, weil die einzelnen Mikrokontakte mit der Zeit ihre Eigenschaften ändern. Sie „altern“. Diese Alterung führt zwar zu nichtlinearem Verhalten, führt aber auch zu einer Reproduzierbarkeit auf einer Zeitskala, die deutlich größer als die Zeit der Anregung ist.

Mit der QCM werden normalerweise lineare Kraft-Auslenkungs-Beziehungen untersucht. Es können jedoch auch schwache Nichtlinearitäten betrachtet werden, sofern $\Delta f/f_0 \ll 1$ angenommen werden kann. Wichtig dabei ist die Annahme, dass die Bewegung des Quarzes auch unter Beladung einer Sinusfunktion folgt. Wenn die Kraft $F(t)$ nicht

zeitharmonisch ist, so folgt für die SLA, unter der Annahme, dass die Auslenkung zeitharmonisch ist, für den Kontakt einer Kugel mit einer Platte^[53]:

$$\begin{aligned}\Delta f(u_0) + i\Delta\Gamma(u_0) &= \frac{1}{2n\pi^2 Z_q A_{\text{eff}}} \frac{2}{u_0} \langle F(t) \exp(i\omega t) \rangle_t \\ &= \frac{1}{2n\pi^2 Z_q A_{\text{eff}}} \frac{2}{u_0} \left(\langle F(t) \cos(\omega t) \rangle_t + i \langle F(t) \sin(\omega t) \rangle_t \right)\end{aligned}\quad \text{Gleichung 19}$$

Die QCM wirkt im Kern in völliger Analogie zum Lock-in Verstärker. Da die Funktion $u(t) = u_0 \cos(\omega t)$ über einen Teilbereich monoton ist, kann die zeitgemittelte Gleichung 19 in ein Auslenkungsmittel transformiert werden. Die normierte Verschiebung wird definiert als $\tilde{u} = u/u_0 = \cos(\omega t)$. Die Mittelung muss jeweils für beide Richtungen separat erstellt werden und wird im Folgenden als $F_-(\tilde{u}, u_0)$ und $F_+(\tilde{u}, u_0)$ dargestellt, wobei + und – die Richtung der Auslenkung anzeigen. In dieser Schreibweise wird eine mögliche Abhängigkeit der Kraft von der Geschwindigkeit nicht vernachlässigt. Man erhält aus Gleichung 19 für Δf :

$$\begin{aligned}\Delta f(u_0) &= \frac{1}{n\pi^2 Z_q A_{\text{eff}}} \frac{1}{u_0 T} \left(\int_0^{T/2} F_-(t) \cos(\omega t) dt + \int_{T/2}^T F_+(t) \cos(\omega t) dt \right) \\ &= \frac{1}{n\pi^2 Z_q A_{\text{eff}}} \frac{1}{u_0 \omega T} \left(\int_1^{-1} F_-(\tilde{u}, u_0) \frac{\tilde{u}}{\sqrt{1-\tilde{u}^2}} d\tilde{u} + \int_{-1}^1 F_+(\tilde{u}, u_0) \frac{\tilde{u}}{\sqrt{1-\tilde{u}^2}} d\tilde{u} \right) \\ &= \frac{1}{n\pi^2 Z_q A_{\text{eff}}} \frac{1}{u_0 2\pi} \int_{-1}^1 (F_-(\tilde{u}, u_0) + F_+(\tilde{u}, u_0)) \frac{\tilde{u}}{\sqrt{1-\tilde{u}^2}} d\tilde{u} \\ &= \frac{1}{n\pi^2 Z_q A_{\text{eff}}} \frac{1}{u_0 \pi} \int_0^1 (F_-(\tilde{u}, u_0) + F_+(\tilde{u}, u_0)) \frac{\tilde{u}}{\sqrt{1-\tilde{u}^2}} d\tilde{u}\end{aligned}\quad \text{Gleichung 20}$$

Diese Gleichung gilt für einen einzelnen Kugel-Platte-Kontakt. Bei mehreren Kontakten muss ein Faktor N_S , die Anzahl der Kontaktstellen, berücksichtigt werden. T ist die Periode der Oszillation. In der zweiten Zeile werden $\omega T = 2\pi$ und $dt/d\tilde{u} = \pm\omega^{-1}(1-\tilde{u}^2)^{-1/2}$, verwendet, wobei – und + jeweils der ersten bzw. der zweiten Hälfte der Periode zuzuordnen sind. Zwischen Zeile 2 und 3 werden die Integrationsgrenzen ausgetauscht, was zu einem Wechsel des Vorzeichens im ersten Integral führt. In der letzten Zeile sind die Integrationsgrenzen 0 und 1. Es werden ausschließlich positive Werte für \tilde{u} angenommen, da der Integrand in Zeile 3 symmetrisch ist. Die Wichtungsfunktion $\frac{\tilde{u}}{\sqrt{1-\tilde{u}^2}}$ legt eine starke Betonung auf die Umkehrpunkte, was in Abb. 11 grafisch dargestellt ist.

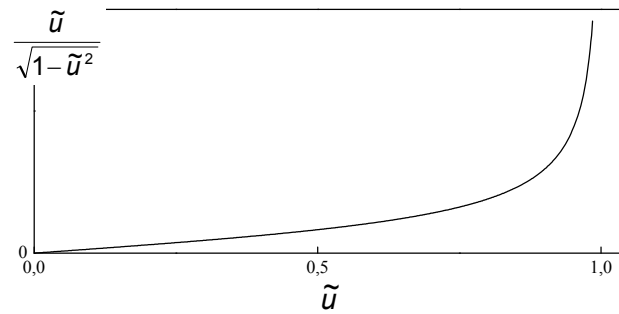


Abb. 11: Die Wichtungsfunktion $\frac{\tilde{u}}{\sqrt{1-\tilde{u}^2}}$ betont die Umkehrpunkte.

Analog dazu verändert sich die Bandbreite zu:

$$\begin{aligned}
 \Delta\Gamma(u_0) &= \frac{1}{n\pi^2 Z_q A_{eff}} \frac{1}{u_0 T} \left(\int_0^{T/2} F_-(t) \sin(\omega t) dt + \int_{T/2}^T F_+(t) \sin(\omega t) dt \right) \\
 &= \frac{1}{n\pi^2 Z_q A_{eff}} \frac{1}{u_0 \omega T} \left(\int_1^{-1} F_-(t) d(\cos(\omega t)) + \int_{-1}^1 F_+(t) d(\cos(\omega t)) \right) \\
 &= \frac{1}{n\pi^2 Z_q A_{eff}} \frac{1}{u_0 2\pi} \int_{-1}^1 -(F_-(\tilde{u}, u_0) + F_+(\tilde{u}, u_0)) d\tilde{u} \\
 &= \frac{1}{n\pi^2 Z_q A_{eff}} \frac{1}{u_0^2} \frac{1}{2\pi} \int_{-u_0}^{u_0} (F_+(u) - F_-(u)) d\tilde{u}
 \end{aligned}
 \tag{Gleichung 21}$$

In der zweiten Zeile wird der Term $\sin(\omega t)dt$ in $-d(\cos(\omega t))/\omega$ transformiert. Der Wechsel der Vorzeichen in Zeile 3 folgt aus dem Austausch der Integrationsgrenzen. Die integrierende Variable in Zeile 4 wurde von \tilde{u} zu u , um dem Integral so die Dimension einer Energie zu geben. Die Änderung der Bandbreite ist proportional zur Fläche innerhalb der Kraft-Auslenkungs-Kurve, demnach also proportional zur dissipierten Energie pro Zyklus geteilt durch das Quadrat der Amplitude u_0^2 . Bei bekannter Abhängigkeit der Kraft von u_0 und \tilde{u} kann man die Funktionen $\Delta f(u_0)$ und $\Delta\Gamma(u_0)$ demzufolge vorhersagen. Diese Transformation gilt allerdings nur so lange, wie kein „Gedächtnis“ im System vorliegt, was in Reibungsexperimenten jedoch der Fall ist. So ist die Kraft manchmal durchaus davon abhängig, ob das System in der Vergangenheit einer Kraft ausgesetzt wurde, die dazu führte, dass Kontakte gelöst wurden und damit ein Übergang von Haftreibung zu Gleitreibung stattfand.

Diese Arbeit konzentriert sich auf die qualitativen Aspekte der Mikrokontaktmechanik und zeigt denkbare Szenarien für Kraft-Auslenkungs-Kurven und die dazugehörigen Änderungen in Frequenz und Bandbreite auf.

4. Denkbare Messergebnisse

Im reinen viskoelastischen Fall ist $F(t)$ zeitharmonisch und es wird die in Abb. 12 gezeigte Kraft-Auslenkungs-Kurve vorhergesagt. Da die Bandbreitenänderung $\Delta\Gamma$ proportional zu der Fläche innerhalb der Kraft-Auslenkungs-Kurve geteilt durch u_0^2 ist, wird für $\Gamma(u_0)$, nachdem Γ mit der dissipierten Energie geteilt durch u_0^2 skaliert, eine Parallele zur Abszisse erhalten. Da die Wichtungsfunktion in Gleichung 20 die Umkehrpunkte stark betont, wird durch die Änderung der Frequenz in erster Linie die Rückstellkraft am Umkehrpunkt gemessen (grüne Punkte in Abb. 12). Vernachlässigt man konstante Faktoren, so entspricht diese Rückstellkraft geteilt durch u_0 genau der Frequenzänderung Δf . Demzufolge wird die Frequenzänderung Δf unabhängig von der Anregungsamplitude, wenn die Kraft bei $u = u_0$ proportional zu u_0 ist. Dies ist bei viskoelastischem Verhalten gegeben, was ebenfalls zu einer Parallelen der Abszisse führt:

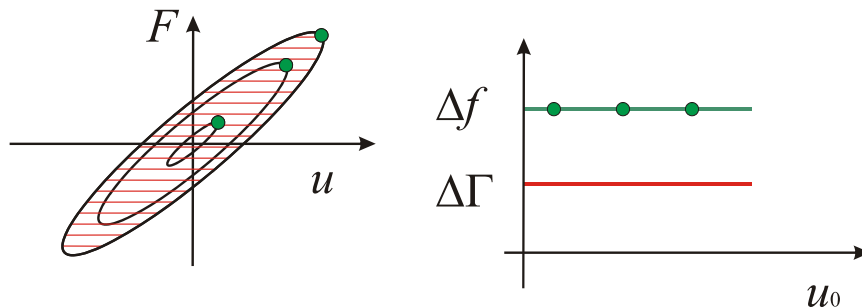


Abb. 12: Kraft-Auslenkungs-Kurve mit daraus resultierendem Diagramm der Änderung von Frequenz und Bandbreite über der Amplitude. Die Diagramme zeigen rein viskoelastisches Verhalten.

Wirkt auf einen Kugel-Platte Kontakt eine laterale Kraft, so kommt es am Rand des Kontaktes zu hohen lokalen Kräften, unter denen die Oberflächen aneinander abgleiten, während die zentrale Kontaktfläche haftet. Dieses Phänomen wird „Mindlin Partial Slip“ genannt. Zur exakten mathematischen Analyse sei hier auf die Literatur verwiesen^[54,55]. Mit steigender lateraler Krafteinwirkung wird die gleitende Fläche vergrößert, bis es schließlich zu einem Abgleiten des gesamten Kontaktes kommt, was „Gross Slip“ genannt wird. *Mindlin* hat prognostiziert, dass ein partielles Gleiten einsetzt, sobald die tangentielle Spannung dem Produkt aus statischem Reibungskoeffizient und Normalkraft entspricht.

Bei oszillatorischer Anregung ist der Zusammenhang zwischen lateraler Verschiebung und lateraler Kraft wie folgt^[53]:

$$\frac{F_{\parallel+}(u, u_0)}{\mu F_N} = \frac{1}{2} - (1 + u_r (1 + \tilde{u}))^{\frac{3}{2}} + \frac{(1 - 2u_r)^{\frac{3}{2}}}{2} \quad \text{Gleichung 22}$$

mit der reduzierten Verschiebung

$$u_r = \frac{2u}{3\lambda_s} \quad \text{Gleichung 23}$$

λ_s ist eine charakteristische Länge gegeben durch:

$$\lambda_s = \frac{\mu \cdot F_N}{\kappa} \quad \text{Gleichung 24}$$

Für die Änderung von Frequenz und Bandbreite ergibt sich durch Einsetzen der Gleichung 22 in Gleichung 20 und Gleichung 21:

$$\Delta f(u_0) = \frac{1}{2\pi^2 Z_q} \frac{\kappa}{A_{eff}} \left(1 - \frac{u_0}{3\lambda_s} \right) \quad \text{Gleichung 25}$$

$$\Delta \Gamma(u_0) = -\Delta f_{u_0 \rightarrow 0} \frac{4}{9\pi\lambda_s} + \Delta \Gamma_{off} \quad \text{Gleichung 26}$$

Damit kann nach dem Mindlin Modell ein apparenter Reibungskoeffizient des Kontaktes μ berechnet werden. Für die Kraft-Auslenkungs-Kurve und die Änderung von Frequenz und Bandbreite ergibt sich das folgende Szenario:

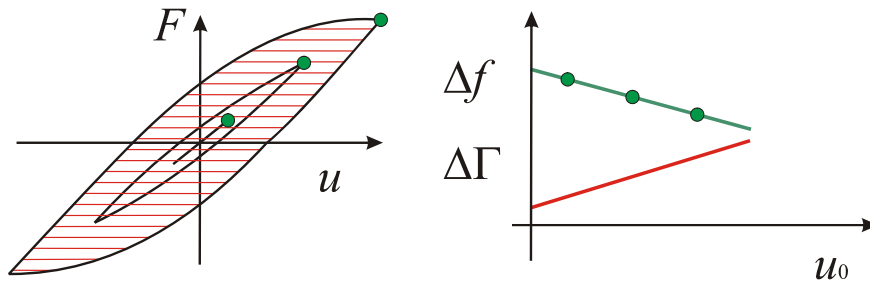


Abb. 13: Kraft-Auslenkungs-Kurve mit daraus resultierendem Diagramm der Änderung von Frequenz und Bandbreite über der Amplitude. Die Diagramme zeigen Partial Slip.

Beginnt die Kugel mit ihrer gesamten Kontaktfläche zu gleiten, so entsteht ein Übergang zu „Gross Slip“ und der folgende Verlauf wird postuliert:

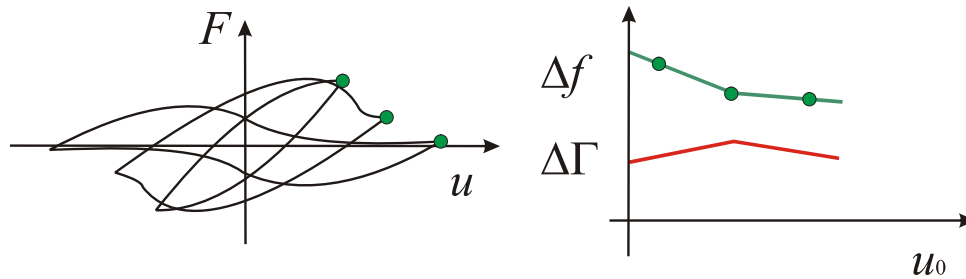


Abb. 14: Kraft-Auslenkungs-Kurve mit daraus resultierendem Diagramm der Änderung von Frequenz und Bandbreite über der Amplitude. Die Diagramme zeigen den Übergang zum Gross Slip.

Ein weiteres denkbare Szenario ist das Auftreten von Coulomb Reibung, bei der sich dynamische und statische Reibung abwechseln, wobei letztere stärker ist. Daher muss an jedem Umkehrpunkt eine kritische Kraft aufgewendet werden, um den Kontakt zum Gleiten zu bringen. Die charakteristischen Kurven ergeben sich zu:

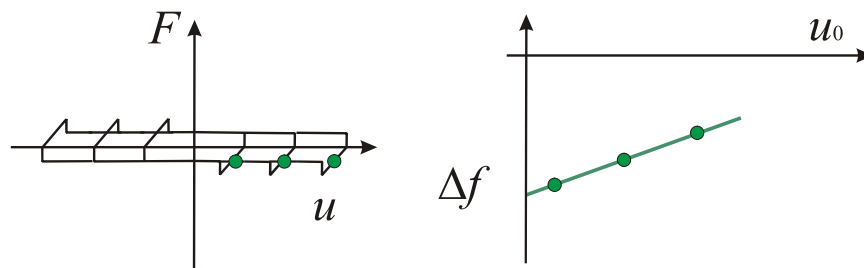


Abb. 15: Kraft-Auslenkungs-Kurve mit daraus resultierendem Diagramm der Änderung von der Frequenz über der Amplitude. Die Diagramme zeigen Coulomb Reibung.

Eine weitere Möglichkeit wäre ein Einspielen, ein Shake Down, des Systems, bei dem sich die Dissipation zu niedrigeren Werten hin verschiebt. Da in dieser Überlegung noch keine Aussage über die Änderung der Frequenz gemacht werden kann, wird sie in den folgenden drei Abbildungen vernachlässigt. Die korrespondierenden Kurven für ein Einspielen des Systems sind dann wie folgt zu erwarten

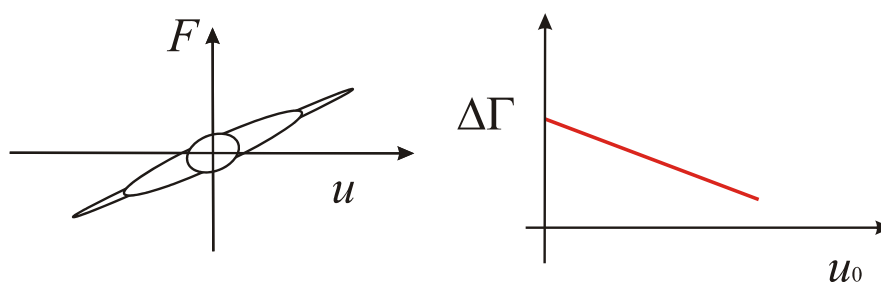


Abb. 16: Kraft-Auslenkungs-Kurve mit daraus resultierendem Diagramm der Änderung von der Bandbreite über der Amplitude. Die Diagramme zeigen Shake Down.

Eine weitere Möglichkeit wäre, dass es zu einem Shake Down durch Versteifung von Mikrokontakten kommt („Stiffening“), was sich wie folgt verhalten sollte:

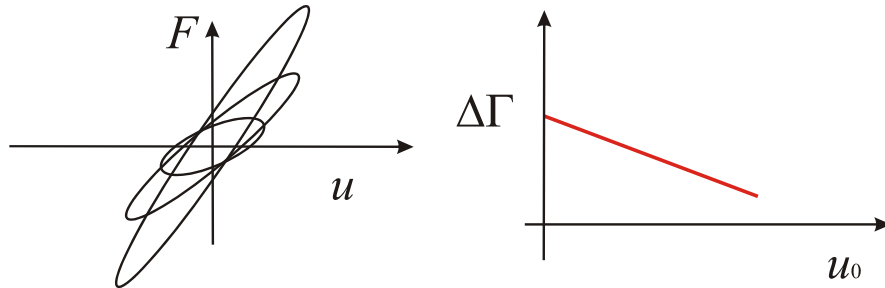


Abb. 17: Kraft-Auslenkungs-Kurve mit daraus resultierendem Diagramm der Änderung von der Bandbreite über der Amplitude. Die Diagramme zeigen Shake Down im Fall von Stiffening.

Da die Möglichkeit eines Shake Down besteht, wird im Folgenden auch die Möglichkeit eines „Shake Up“ betrachtet, bei dem sich die Dissipation zu höheren Werten hin verschiebt. Dies ist zwar ein eher unwahrscheinliches Verhalten, doch kann es durchaus beobachtet werden. Als ein Beispiel für einen Shake Up wäre Scherverdickung zu nennen:

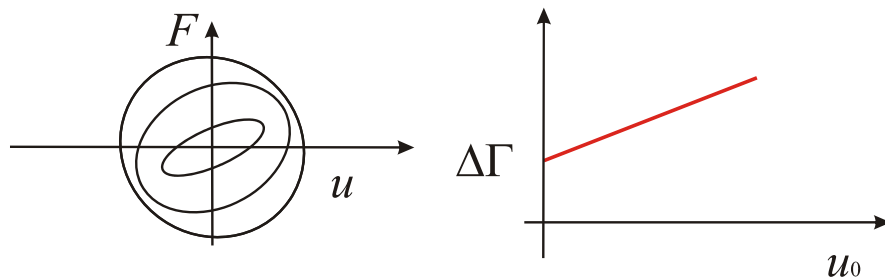


Abb. 18: Kraft-Auslenkungs-Kurve mit daraus resultierendem Diagramm der Änderung von der Bandbreite über der Amplitude. Die Diagramme zeigen „Shake Up“.

In Abb. 19 sind Spannungs-Dehnungs-Kurven dargestellt (nach Melan^[57]). Diese beschreiben zum Einen rein elastisches Verhalten und zum Anderen die Möglichkeit für einen Shake Down, bzw. einen Shake Up. Klar zu erkennen ist, dass beide Phänomene Zeit benötigen, um sich einzustellen. Daher kann es durchaus dazu kommen, dass weder Shake Up noch Shake Down beobachtet werden, diese aber dennoch auf einer längeren oder kürzeren Zeitskala auftreten.

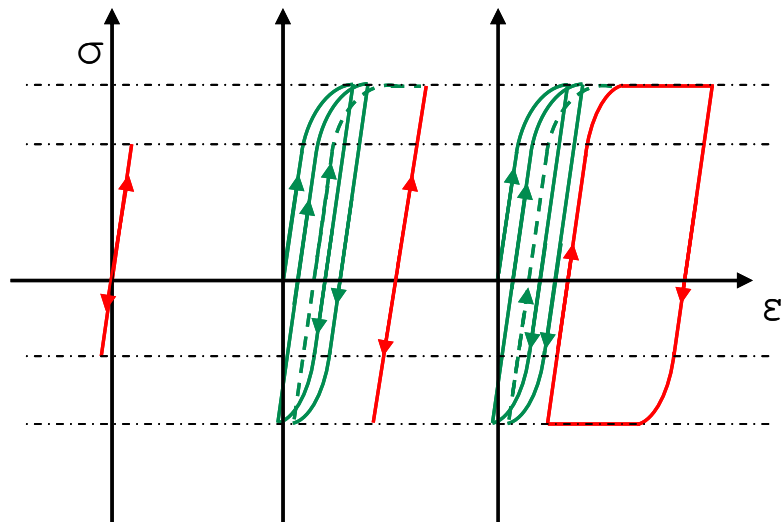


Abb. 19: Spannungs- Dehnungs-Kurven für **links:** elastisches Verhalten **Mitte:** Shake Down **rechts:** Shake Up

In Abb. 20 sind die verschiedenen Szenarien anhand der Funktion $\Delta f(u_0)$ und $\Delta \Gamma(u_0)$ zusammenfassend gezeigt. Die Szenarien sind der viskoelastische Grenzfall **a**, Mindlin Partial Slip **b**, Coulomb Reibung **c**, Shake Down **d** und Shake Up **e** (von links nach rechts)):

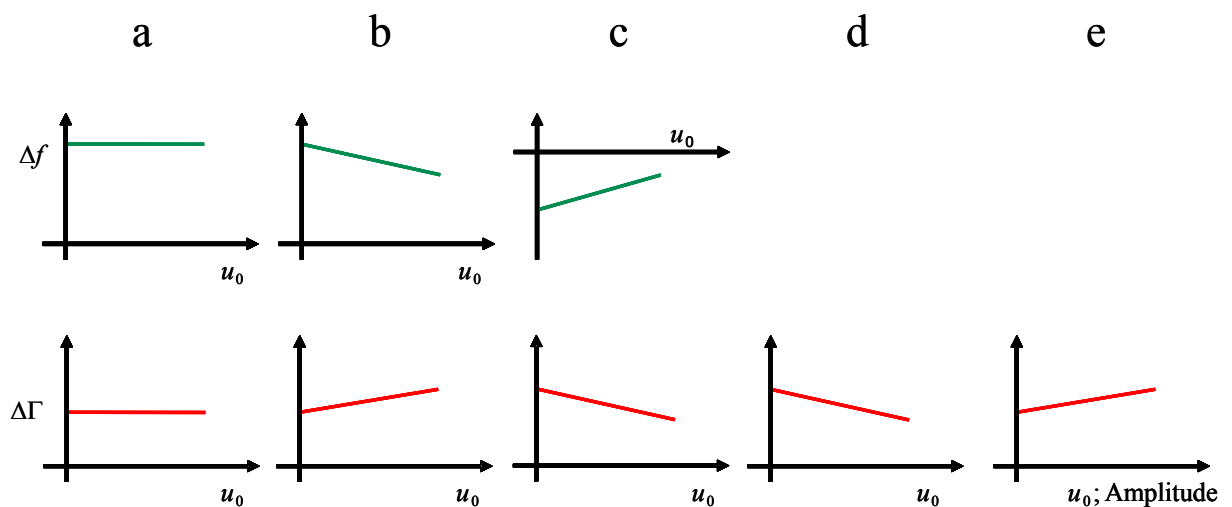


Abb. 20: Denkbare Verläufe von Δf und $\Delta \Gamma$ für – von links nach rechts – den viskoelastischen Grenzfall, Mindlin Partial Slip, Coulomb Reibung, Shake Down bzw. Stiffening und Shake Up.

5. Experimentelles

5.1. Materialien

Alle Experimente wurden auf AT-Schnitt Quarzen (Maxtek, USA) mit einem Durchmesser von einem Zoll (2,54 cm) und mit einer Dicke von 330 µm durchgeführt, wodurch eine Fundamentalfrequenz von 5 MHz resultiert. Bei den verwendeten Quarzen handelt es sich um Dickenschwinger, wodurch die Verschiebung des Resonators je nach Anregungsamplitude tangential von unter 1 Å bis zu wenigen nm variiert. Die Quarze wurden vor Gebrauch mit einer etwa 10 nm dicken Chromhaftschrift und mit etwa 200 nm dicken Goldelektroden beidseitig bedampft (Bedampfungsanlage E 306A) und in einem hauseigenen Quarzhalter montiert. Der Durchmesser der Frontelektrode betrug 13 mm, der der Rückelektrode 6 mm (Abb. 21). Aus dieser Elektrodenanordnung resultiert das so genannte „*Energy-Trapping*“^[31]. Dabei erhält die Schwingungsamplitude des Quarzes lateral ein Gauss-Profil und wird dadurch in der Resonatormitte konzentriert (Abb. 22). Für den Verlauf der Schwingungsamplitude gilt dabei näherungsweise die folgende Gleichung:

$$u_0(r) = u_{0,c} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) \quad \text{Gleichung 27}$$

mit $u_{0,c}$, der Amplitude im Zentrum des Resonators und σ der Breite des Gauss-Profils.

Vorteil dieser Methode ist, dass die Amplitude am Rand des Quarzes bis auf Null abfällt und somit die äußere Halterung – bei spannungsfreiem Einbau des Quarzes – keine Störeffekte verursacht. Dieser Effekt kann durch eine Erhöhung der Masse der Rückelektrode noch verstärkt werden. Um eventuelle Spannungen innerhalb des Quarzes abzubauen, wurden die Quarze für 1 bis 2 Tage vor jeder Messreihe innerhalb des Halters gelagert.

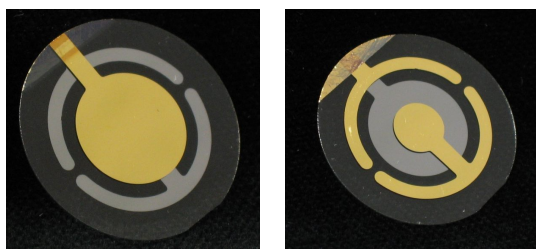


Abb. 21: Vorder- bzw. Rückansicht eines mit Gold bedampften Schwingquarzes

Um bei Kontakt mit anderen Materialien, wie beispielsweise granularen Medien oder Flüssigkeiten, elektrische Störungen an der Frontelektrode zu vermeiden, wird die Frontelektrode geerdet. Dies hat zur Folge, dass an der Rückelektrode, dem sinusförmigen Verlauf der angelegten Wechselspannung entsprechend, abwechselnd ein positives bzw. negatives Potential gegenüber der Frontelektrode anliegt.

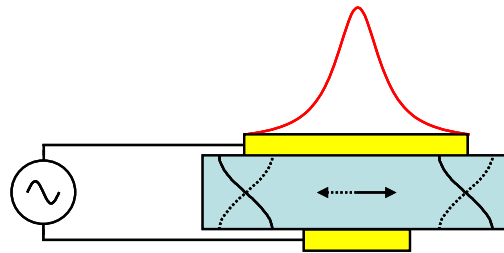


Abb. 22: Laterale Amplitudenverteilung eines Schwingquarzes mit aufgedampften Goldelektroden

Die tribologischen Messungen wurden bei Raumtemperatur innerhalb einer abgeschlossenen Probenkammer ohne weitere Temperaturkontrolle bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Luftfeuchte wurde über den Dampfdruck von Wasser oberhalb einer gesättigten Salzlösung bzw. durch die Verwendung eines Trockenmittels eingestellt und mit einem Luftfeuchtesensor (Testo AG, Lenzkirch) ermittelt. Damit konnten die in Tab.1 aufgezählten relativen Luftfeuchten konstant eingestellt werden.

Tab. 1: Durch Salzlösungen eingestellte Luftfeuchte innerhalb der Probenkammer

	gesättigte Salzlösung	Luftfeuchte % r.H.
1.	Phosphorpentoxid (trocken)	4
2.	Kaliumcarbonat	40
3.	Ammoniumchlorid	80

Die Messung der Resonanzfrequenz des Schwingquarzes sowie der entsprechenden Bandbreite erfolgte mittels Impedanzanalyse bei einer Genauigkeit von besser als 1 Hz. Dabei erfolgt durch den Impedanzanalysator ein Durchlauf über die Resonanzfrequenz hinweg und die Admittanz wird bestimmt (s. Glg. 11). Zur Variation der Anregungsamplitude (*Drive Level Dependence*, DLD) wurde die Anregungsleistung zwischen –30 dBm und +22 dBm variiert. Zur Umrechnung von dBm in Watt dient folgende Gleichung:

$$P_{\text{Watt}} = 10^{\frac{DL[\text{dBm}]}{10}} \cdot 1\text{mW}$$

Gleichung 28

Dabei entspricht eine Anregung von 0 dBm einer Leistung von 1 mW. Die Berechnung der Spannung erfolgt über^[58]:

$$U_{\text{el}} = 0,317 \text{ V} \cdot 10^{\frac{DL[\text{dBm}]}{20}}$$

Gleichung 29

5.2. Versuchsdurchführung der tribologischen Experimente

Für die tribologischen Messungen sollte der Schwingquarz mit drei Glaskugeln (MO-SCI Speciality Products, L.L.C. Rolla, Missouri) in Kontakt gebracht werden. Die Glaskugeln wurden auf einer Metallplatte fixiert, um ein Verrutschen des Versuchsaufbaus zu vermeiden. Dabei wurde ein äquidistanter Abstand zur Quarzmitte, etwa 1,1 mm, angestrebt, um eine identische Anregungsamplitude trotz „*Energy-Trappings*“ zu gewährleisten. Dieses Metallplättchen ($m \approx 0,244 \text{ g}$) wurde auf den Quarz gelegt und die Normalkraft konnte zusätzlich durch Einsatz von Gewichten im Bereich von +0,5 g bis +3,0 g im Abstand von 0,5 g variiert werden. Jede erste und letzte Messung einer Versuchsreihe wurde unter identischen Bedingungen ohne zusätzliches Gewicht durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen. Des Weiteren wurden Kugeldurchmesser von 50 µm, 70 µm, 100 µm, 140 µm, 190 µm bis 275 µm eingesetzt, um den Einfluss verschiedener Kontaktflächen zu untersuchen. Aus bisher unverstandenen Gründen ergaben die Kugeln mit einem Durchmesser von 100 µm Resultate, die sich sehr stark von den Ergebnissen, die mit allen anderen Kugelgrößen erzielt wurden, unterschieden. Daher wurden diese Daten verworfen. Generell gilt, dass je größer der Kugeldurchmesser ist, desto größer ist die apparente Kontaktfläche zwischen beiden Körpern.

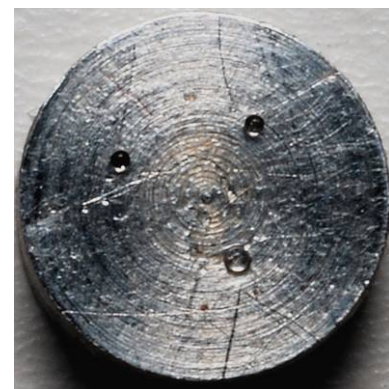
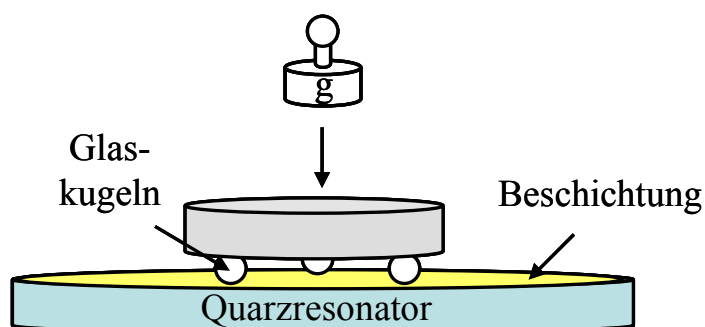


Abb. 23: links: schematischer Aufbau rechts: Metallplättchen mit 3 fixierten Glaskugeln (D = 275 µm)

In Abb. 23 wird der Versuchsaufbau schematisch skizziert (links) und zur Verdeutlichung ein Foto eines Metallplättchens, welches mit drei Kugeln mit einem Durchmesser von 275 μm beklebt wurde (rechts), gezeigt. Für die Untersuchung von unterschiedlich weichen Materialien als Kontaktmedium wurden verschiedene Polymerbeschichtungen auf die Goldoberfläche aufgetragen. In Kapitel 5.3. erfolgt die genaue Versuchsbeschreibung. Des Weiteren wurde auch die Kugeloberfläche entsprechend Kap. 5.7. und Kap. 5.8. chemisch modifiziert und die relative Luftfeuchte konnte entsprechend Tab. 1 variabel eingestellt werden.

5.3. Darstellung der Polymerlösungen

Damit die Quarze mit unterschiedlichen Oberflächen versehen werden konnten, wurden sie mittels Spin-Coating beschichtet. Die dazu notwendigen Polymerlösungen wurden durch eine freie radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat und einer Copolymerisation von Butylacrylat und Methylmethacrylat synthetisiert. Die genauen Mischungsverhältnisse werden in Kap. 5.5. angegeben. Um eine Polymerlösung darzustellen, die direkt ein für das Spin-Coating geeignetes Lösungsmittel enthält, wurde 2-Butanon als Lösungsmittel bei einer Monomerkonzentration von etwa 10 Gew.% verwendet. Der verwendete Initiator Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN) wurde mit etwa 1,5 Gew.% bezogen auf die Monomermenge zugegeben. Anschließend erfolgte die freie radikalische Polymerisation für 16 h bei 60 °C. Nach 16 h wurde von einem vollständigen Umsatz der Monomere ausgegangen, so dass die resultierende Polymerlösung einen Feststoffgehalt von ebenfalls 10 Gew.% besaß. Die Polymerlösungen wurden vor der weiteren Verwendung durch einen Spritzenfilter von eventuellen Verunreinigungen befreit. Die Porengröße des Filters betrug 0,2 μm (PVDF-Membran, Titan, UK).

5.4. Beschichtung der Schwingquarze

Die Schwingquarze wurden mit einem Spin-Coater (Laurell, USA) mit 6000 Umdrehungen pro Minute für eine Minute beschichtet und anschließend über Nacht bei +110 °C im Trockenschrank gelagert. Nach *Daughton* und *Givens* ist die Dicke der aufgetragenen Polymerfilme von dem Volumen der aufgetragenen Lösung unabhängig^[59]. Die Dicke kann somit über den Feststoffgehalt der Lösung bzw. über die Rotationsgeschwindigkeit eingestellt werden. Die Dicke der Schleuderfilme wurde mittels

QCM-Messungen und einer Auswertung mit Hilfe der Sauerbrey-Gleichung (Gleichung 17) bestimmt.

5.5. Bestimmung der Glasübergangstemperatur

Um unterschiedlich weiche Polymerfilme zu erzeugen, wurden, wie im Abschnitt 5.3. beschrieben, Copolymere aus Methylmethacrylat (MMA) und Butylacrylat (BA) hergestellt. Zur Einschätzung der Copolymere wurden die Glasübergangstemperaturen T_g betrachtet. Die Glasübergangstemperaturen der verschiedenen Polymere wurden anhand der Fox-Gleichung berechnet^[60]. Diese dient zur Ermittlung der Glasübergangstemperatur eines Copolymers anhand der jeweiligen Einzelglasübergangstemperaturen der reinen Polymere ($T_{g_MMA} = +105\text{ °C}$; $T_{g_BA} = -54\text{ °C}$), sowie deren Gewichtsanteilen w_{MMA} bzw. w_{BA} an der Polymerzusammensetzung.

$$\frac{1}{T_g} = w_{MMA} \cdot \left(\frac{1}{T_{g_MMA}} \right) + w_{BA} \cdot \left(\frac{1}{T_{g_BA}} \right) \quad \text{Gleichung 30}$$

Dabei wurden die folgenden Mischungsverhältnisse von Methylmethacrylat und Butylacrylat eingesetzt und die Glasübergangstemperaturen nach Gleichung 30 bestimmt:

Tab. 2: Mischungsverhältnis der Polymerfilme und die entsprechende Glasübergangstemperatur

Nr.	Mischungsverhältnis MMA / BA	Glasübergangstemperatur [°C]
1	100 / 0	104,85
2	90 / 10	79,26
3	80 / 20	56,92
4	70 / 30	37,24
5	65 / 35	28,26
6	60 / 40	19,78
7	55 / 45	11,77
8	50 / 50	4,18

5.6. Bestimmung der Oberflächenrauheit

Die Schwingquarze wurden mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM; Veeco Dimension 3100 SPM im Tapping-Mode) in Bezug auf ihre Rauheit untersucht^[61]. Dabei stellte sich heraus, dass die Rauheit der Quarze durch die Beschichtung mit einem Schleuderfilm drastisch reduziert werden konnte. In Abb. 24 sind zwei Quarzoberflächen mit einer Größe von $2,5\ \mu\text{m} \cdot 2,5\ \mu\text{m}$ exemplarisch dargestellt. Dabei handelt es sich bei dem linken Bild um die reine, mit Gold bedampfte und nicht weiter beschichtete Oberfläche. Deutlich ist die typische globuläre Struktur mit einer Rauheit von $3,5\ \text{nm RMS}$ zu erkennen. Die rechte Aufnahme zeigt einen Bildausschnitt eines Quarzes, welcher mit einem Schleuderfilm entsprechend der Vorschrift in Kap. 5.4. beschichtet wurde. Die mittlere Rauheit der beschichteten Quarze betrug dabei typischerweise unter $0,4\ \text{nm RMS}$.

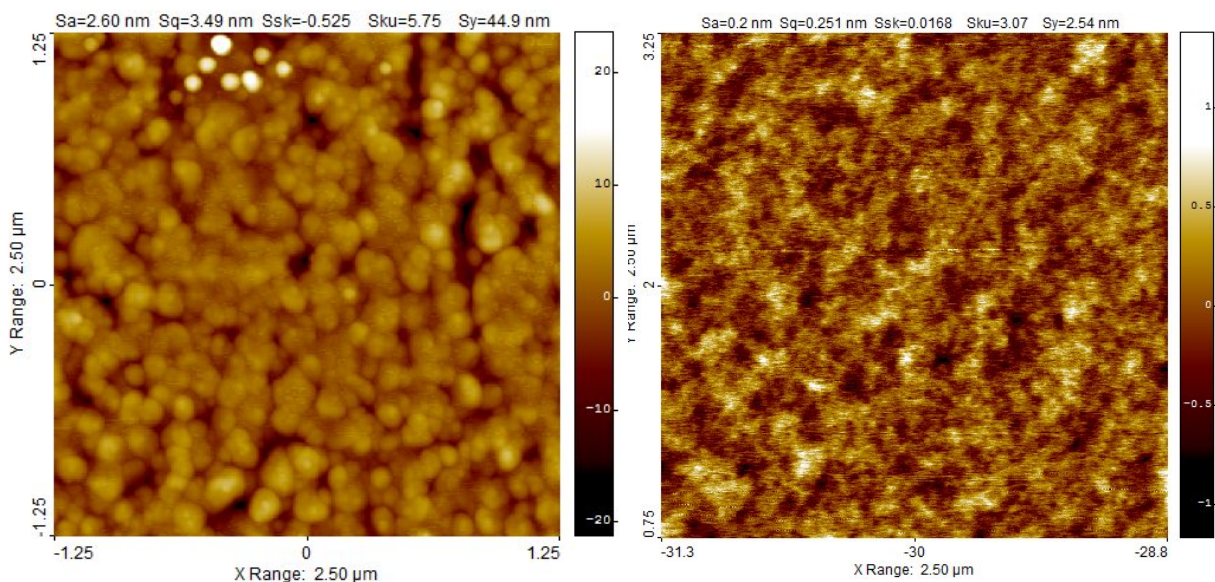


Abb. 24: AFM-Bilder der Quarzoberfläche **links:** unbeschichtet und **rechts:** beschichtet mit einem $200\ \text{nm}$ dicken Acrylatfilm (Nr. 4 aus Tab. 2). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Rauheit der Oberfläche drastisch reduziert werden konnte. Die mittlere Rauheit ist im Bild mit S_q bezeichnet.

Die Oberfläche der Glaskugeln wurde ebenfalls im Rasterkraftmikroskop untersucht. Aus praktischen Gründen wurden lediglich Kugeln mit einem Durchmesser von $275\text{ }\mu\text{m}$ vermessen und eine mittlere Rauheit von $1,5\text{ nm RMS}$ detektiert. Glaskugeln, deren Oberfläche entsprechend Kap. 5.7. und 5.8. chemisch modifiziert wurden, zeigten keine Änderung in der Rauheit. In Abb. 25 wird exemplarisch eine mit dem F-Silan behandelte Glaskugel gezeigt, wobei das Bild eine Größe von $1\text{ }\mu\text{m} \cdot 1\text{ }\mu\text{m}$ hat.

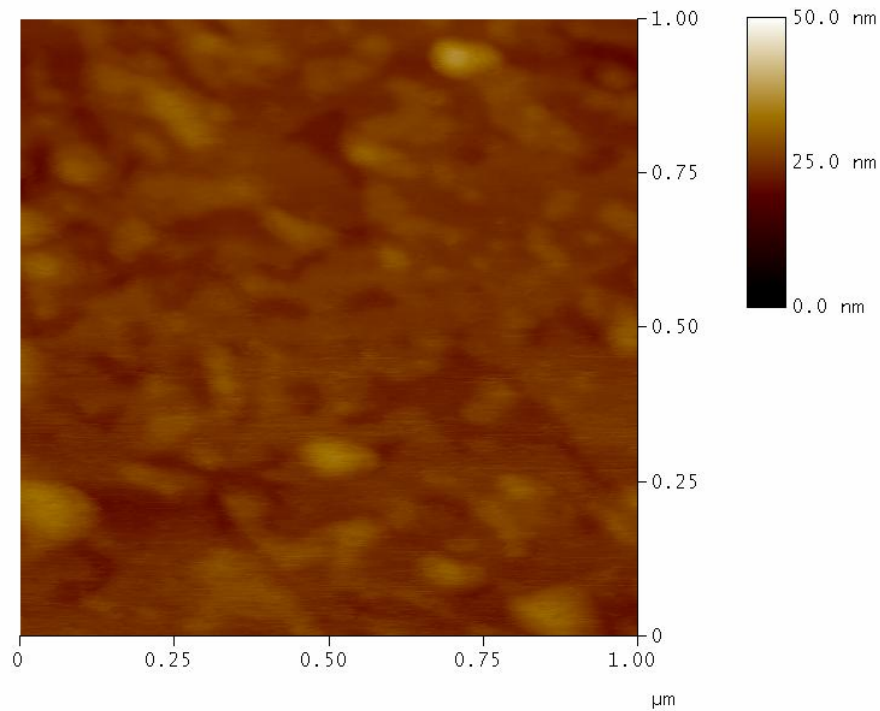


Abb. 25: AFM-Bild einer Kugeloberfläche. Die Kugel hat einen Durchmesser von $275\text{ }\mu\text{m}$, da sich größere Kugeln leichter vermessen lassen. Die Kugeloberfläche wurde mit einem fluorhaltigen Silan entsprechend Kap. 5.8. modifiziert, wobei diese Funktionalisierung keinerlei Auswirkungen auf die Rauheit der vermessenen Proben hatte. Die typische Rauheit der Glaskugeln liegt bei $1,5\text{ nm RMS}$.

5.7. Hydrophobisierung der Glaskugeln

Bekanntermaßen ist eine Glasoberfläche hydrophil. Dies zeigt sich z.B. am Kontaktwinkel von Wasser auf einer unbehandelten Glasoberfläche von 25° ^[62]. Da die Hydrophobie von entscheidendem Einfluss auf die Kontaktmechanik sein sollte (s. Kap. 6.5.), sollte die Glasoberfläche hydrophob funktionalisiert werden. Eine typische und einfache Hydrophobisierung wird durch die Einführung von $-\text{SiMe}_3$ -Gruppen auf der Glasoberfläche erzielt. Dabei werden die auf der Glasoberfläche vorhandenen Si-OH -Gruppen mit einem Silanisierungsreagenz umgesetzt (Abb. 26). Als Silan diente Hexamethyldisilazan (HMDZ), da dies einen hohen Funktionalisierungsgrad gewährleistet^[63].

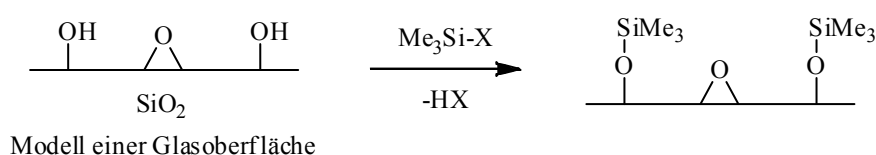


Abb. 26: Schematische Darstellung zur Erzeugung hydrophober Oberflächen

Auf der Glasoberfläche vorhandene Siloxanbrücken (Si-O-Si) werden dabei nicht angegriffen. Da diese jedoch nicht sehr hydrophil sind, und mit den verwendeten Funktionalisierungsreagenzien bereits eine gute Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit erzielt werden konnte, wurde auf eine vorhergehende Aktivierung der Glasoberfläche^[63] durch Aufspaltung der Siloxanbrücken zu $-\text{Si-OH}$ -Gruppen mittels wässrigen Basen u.a. verzichtet.

Übliche Funktionalisierungsreagenzien, die zur Einführung einer Trimethylsilyl-Gruppe verwendet werden können, sind:

- Trimethylchlorsilan (TMSCl)
- Hexamethyldisilazan (HMDZ)
- Hexamethyldisiloxan (HMDS)

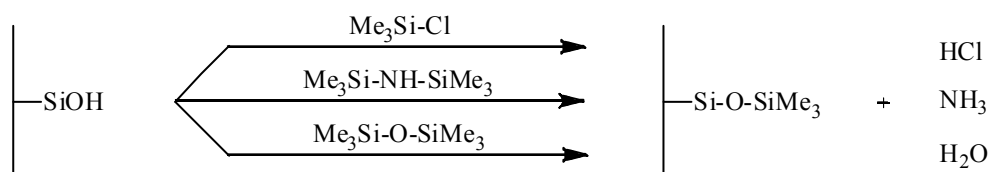


Abb. 27: Reaktion verschiedener Silanisierungsreagenzien mit der Glasoberfläche

Die Erkenntnisse der Literatur^[63-65] zeigen, dass meist mit HMDZ ein hoher Funktionalisierungsgrad erhalten werden kann. Daher wurden zunächst zur Literatur analoge Reaktionsbedingungen zur Funktionalisierung der Glaskugeln angewandt. Da das Verhältnis Oberfläche-zu-Volumen bei den Kugeln mit einem Durchmesser von 50 µm am größten ist und da damit die Oberflächenanalytik vereinfacht wird, wurden die Funktionalisierungsreaktionen zunächst mit diesen Glaskugeln durchgeführt. Die Glaskugeln wurden in einem ausgeheizten Schlenk mit einem Überschuss an Silan bei 100 °C gerührt. Anschließend wurden die Kugeln über eine Glasfritte (G3) abfiltriert und mit 10 · THF, 10 · EtOH und 10 · H₂O gewaschen. Für sämtliche Versuche wurde Reinstwasser (arium 611VF, Satorius) mit einem Widerstand von 18,2 MΩcm⁻¹ verwendet. Anschließend wurden die Kugeln im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

In der Literatur^[65,66] wurde funktionalisiertes Kieselgel mittels IR-Spektroskopie analysiert. Da die Kugeln mit einem Durchmesser von 50 µm jedoch nicht so feinkörnig sind und im Gegensatz zu einer Glasplatte auch keine planare Oberfläche besitzen, welche z.B. für die ATR-IR-Spektroskopie geeignet ist^[67], stellte sich die Analytik der Oberflächenmodifikation als nicht trivial heraus. So zeigte sich, dass die für das Durchlicht-IR (Bruker Alpha-T FT-IR Spectrometer) benötigten KBr-Presslinge unter Zugabe von 1,2 mg funktionalisierten Glaskugeln auf etwa 400 mg KBr bereits spröde wurden. Als alternatives Matrixmaterial wurde Indiumpulver verwendet, da dies eine gute Haftung auf Glasoberflächen zeigt, wie von ITO-Filmen (*Indium-Tin-Oxide*) aus der Halbleiterindustrie bekannt ist. Mit Indium konnten so nicht spröde Presslinge erhalten werden. Es zeigten sich jedoch zwischen den Spektren der behandelten und unbehandelten Glaskugeln keinerlei Unterschiede. Dies ist vermutlich auf das ungünstige Verhältnis Oberfläche-zu-Volumen zurück zu führen. Auch die photoakustische IR-Spektroskopie (BIORAD Stepscan-FT-IR-Spektrometer FTS 7000 mit photoakustischer Messzelle MTEC 300; Background: Graphitprobe) konnte aufgrund dessen nicht als geeignete Analysemethode verwendet werden. Als besonders oberflächensensitive Messtechnik wurden Proben auch im ATR-IR vermessen. Die nicht-planare Oberfläche der Glaskugeln sorgte jedoch dafür, dass nur ein sehr geringer Teil der Kugeln wirklich in Kontakt mit dem Diamanten stand, weshalb die Spektren ebenfalls nicht aussagekräftig waren. Zur Vergrößerung der Kontaktfläche wurden die Kugeln daher mit einer Matrix bestehend aus Zinkselenid in einem Achatmörser vermengt, wobei die Matrix bei einer Wellenlänge der Na-D-Linie (589 nm) einen ähnlichen Brechungsindex wie der Diamant besitzt [n (Diamant) 2,42; n (Zinkselenid) 2,62;

n (Borsilikatglas) 1,47]. Dadurch verringerte sich die Lichtintensität des reflektierten Strahls jedoch so stark, dass auch diese Methode nicht eingesetzt werden konnte.

Mit gemahlenen Kugeln (Retsch MM400) ergaben sich für die unbehandelten und die mit HMDZ funktionalisierten Proben identische Spektren, da wiederum hauptsächlich nicht die Kugeloberfläche, sondern das Kugellinnere vermessen wurde. Exemplarisch für alle aufgeführten Messmethoden, mit denen kein Nachweis der Funktionalisierung gelang, sind die ATR-IR-Spektren der gemahlenen Proben in Abb. 28 dargestellt.

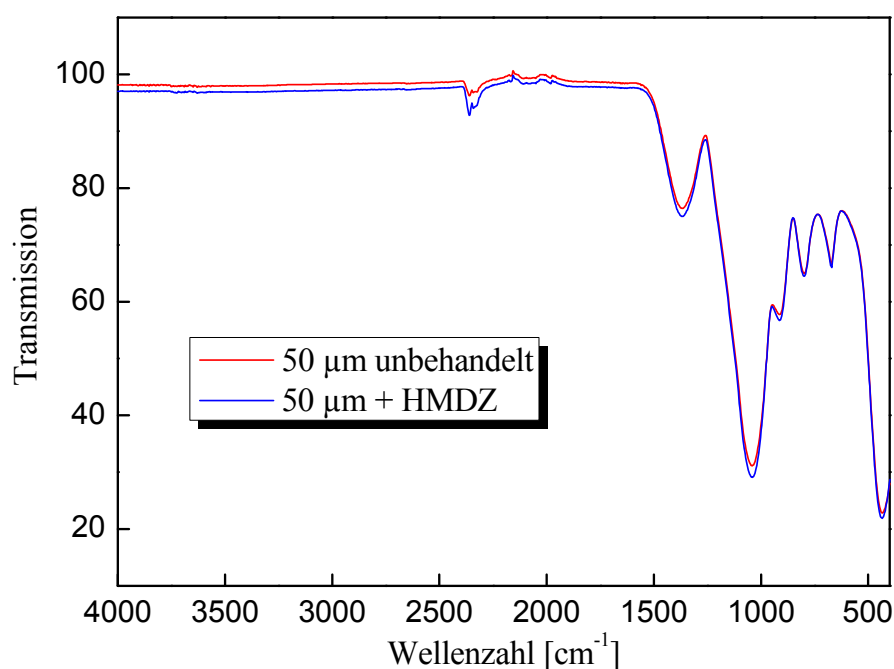


Abb. 28: ATR-IR Spektren der unbehandelten und der funktionalisierten Probe. Es konnten keinerlei Unterschiede festgestellt werden.

Insbesondere die Tatsache, dass die in der Literatur beschriebenen Si-OH-Schwingungen einer Glasoberfläche bei 3747 cm⁻¹ und 3550 cm⁻¹ im Spektrum nicht erkennbar sind, zeigt deutlich, dass diese Messmethoden nicht zur Analyse der Oberfläche der Glaskugeln geeignet sind. Dahingegen konnten die Signale bei 1300 cm⁻¹ und 1000 cm⁻¹ bis 750 cm⁻¹ den SiO₂-Gerüstschwingungen des Kugellinneren zugeordnet werden.

Anschließend wurde auf eine alternative Analysemethode, die NMR-Spektroskopie (Bruker Avance III 600 MHz NMR Spectrometer) ausgewichen. Auch die NMR-Spektroskopie ist nicht generell für die Analytik einer Oberfläche geeignet. Sie wird jedoch im Gegensatz zur ATR-IR-Spektroskopie nicht von der Kugelgeometrie beeinflusst und

stellte sich im Gegensatz zur Durchlicht-IR-Spektroskopie als sensitiv genug heraus, um die Oberflächenbeschaffenheit zu analysieren. Alle Messungen wurden in CDCl_3 durchgeführt und die chemischen Verschiebungen in ppm sind relativ zu Tetramethylsilan (TMS: $\delta = 0,00$ ppm) bzw. dem Lösungsmittelsignal (CDCl_3 : 7,26 ppm) angegeben. Alle Messungen wurden ohne Zugabe von TMS durchgeführt, da das zu erwartende Signal der $-\text{SiMe}_3$ -Gruppen der funktionalisierten Glaspartikel sehr dicht benachbart liegt. Die Glaspartikel wurden im Lösungsmittel suspendiert und bis zur Blasenfreiheit in einem Ultraschallbad behandelt. Die heterogenen Proben wurden ohne Spin der Probe vermessen. Vorhergehend wurde mit einer homogenen CDCl_3 -Probe der Shim durchgeführt. Die eigentliche Messung fand ohne 2H -Lock statt und es wurden jeweils 4096 Scans akkumuliert. Die Pulsrepetitiondelay konnte von 1 s auf 0,25 s verringert werden, um die Messzeit im Rahmen von je 3 h pro Probe zu halten.

Obwohl die NMR-Spektroskopie in dieser Form eigentlich nicht zur Analytik heterogener Proben geeignet ist (sondern die MAS-NMR-Spektroskopie typischerweise für einen solchen Anwendungszweck Verwendung findet), konnten zwar breite aber dennoch aussagekräftige Spektren erhalten werden. Es zeigte sich, dass qualitative und sogar halbquantitative Aussagen über die Funktionalisierung getroffen werden konnten. In Abb. 29 ist ein NMR-Spektrum der unbehandelten sowie der mit HMDZ funktionalisierten Glaskugeln gezeigt.

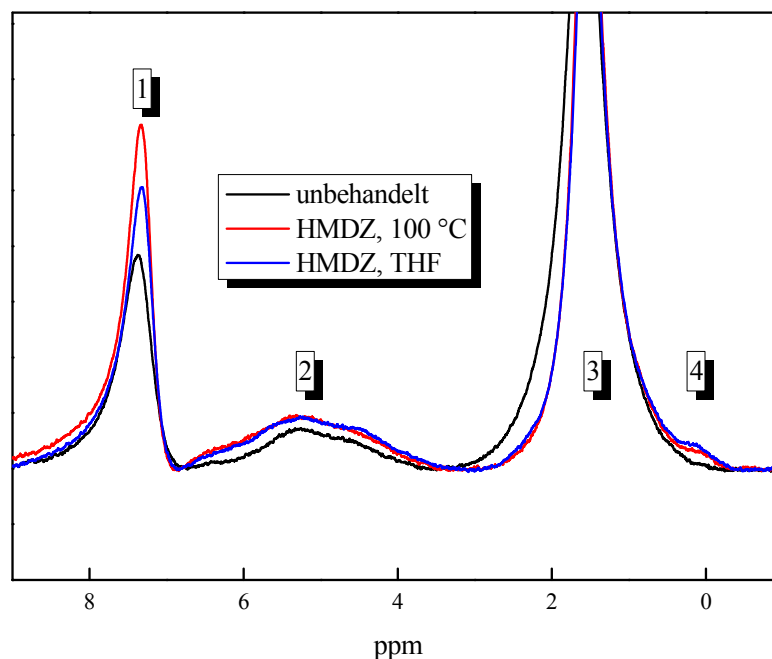


Abb. 29: NMR-Spektren der verschieden funktionalisierten und der unfunktionalisierten Proben. 1: CDCl_3 ; 2: Si-OH; 3: Wasser; 4: $-\text{SiMe}_3$

Der Peak der Trimethylsilylgruppen erscheint bei $\delta = 0,1$ ppm. Als Vergleich diene Methoxytrimethylsilan ($\text{Me}_3\text{Si-OMe}$), welches einen $-\text{SiMe}_3$ -Peak bei $\delta = 0,12$ ppm aufweist. Der Peak bei 1,56 ppm konnte Wasser, der Peak bei 7,26 Chloroform zugeordnet werden. Die Lage des Si-OH-Peaks ist nicht literaturbekannt. Daher wurde eine geringe Menge D_2O zu den Glaspartikeln in CDCl_3 gegeben und erneut vermessen. Es wurde dabei ein Verschwinden des Signals der Si-OH-Gruppe erwartet, da ein Austausch zu Si-OD stattfinden sollte. Dabei zeigte sich, dass zunächst der Wasserpeak durch die Entstehung von HDO vollständig verschwindet. Der breite Peak bei 5,17 ppm weicht ebenfalls einem schmalen Peak bei 4,76 ppm. Dieser konnte HDO zugeordnet werden^[68]. Dies lässt darauf schließen, dass es sich bei dem breiten Peak bei 5,17 ppm tatsächlich um das Signal von Si-OH handelt.

Aus den NMR-Spektren lässt sich ableiten, dass auf den mit HMDZ behandelten Partikeln $-\text{SiMe}_3$ -Gruppen eingeführt wurden. Allerdings ist das korrespondierende Signal bei 0,1 ppm sehr schwach und die Si-OH-Gruppen mit einem Signal bei 5,17 ppm zeigten sich nach der Funktionalisierung nahezu unverändert. Es wurde daher untersucht, in wieweit die Funktionalisierung mit SiMe_3 -Gruppen erhöht werden kann. Da in reinem HMDZ die Umsetzung offenbar nicht vollständig ablief wurde Tetrahydrofuran (THF) als polares Lösungsmittel zugegeben. Es zeigte sich bei der Verwendung von THF kein quantitativer Unterschied. Daher wurde TMSCl als Silanisierungsreagenz mit den folgenden Versuchsparametern untersucht:

Tab. 3: Variation der Versuchsparameter zur Optimierung des Funktionalisierungsgrades

Probe	Zusammensetzung	Temperatur	Reaktionsdauer
1	TMSCl	RT	2 Tage
2	TMSCl	60 °C	1 Tag
3	TMSCl mit Et_3N in THF	RT	2 Tage
4	TMSCl mit Et_3N in THF	65 °C	1 Tag

Da die Siedetemperatur von TMSCl (57 °C) unter der des HMDZ (125 °C) liegt, konnte maximal bei 65 °C unter leichtem Überdruck gearbeitet werden. Die Zugabe von Triethylamin (Et_3N) sollte durch Abfangen der frei werdenden Salzsäure einen höheren Funktionalisierungsgrad begünstigen. Der Ansatz Nummer 4 aus Tab. 3 in Gegenwart von

Et₃N bei erhöhter Temperatur verfärbte sich nach einem Tag schwarz, weshalb dieser Versuch abgebrochen werden musste.

Die anderen Proben lieferten die folgenden Spektren:

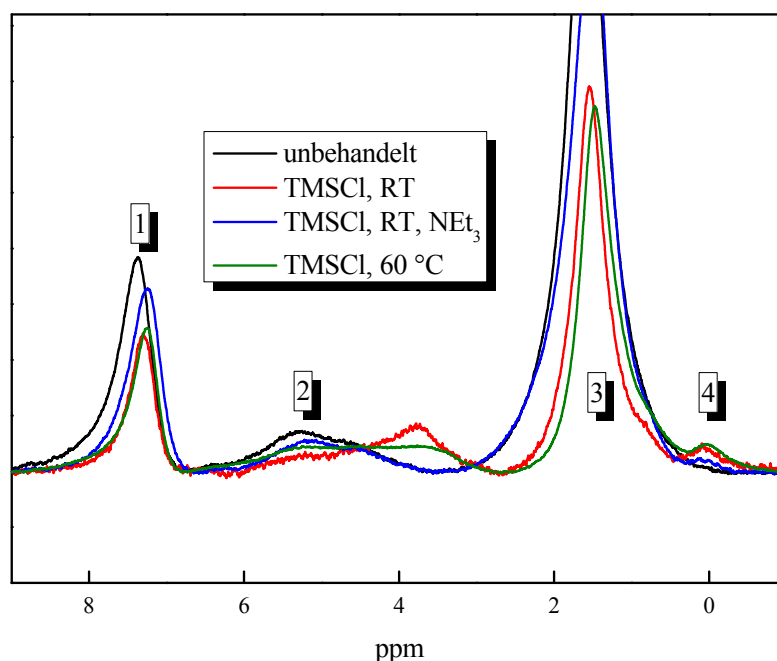


Abb. 30: NMR-Spektren der mit TMSCl behandelten Proben bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen. (1: CDCl₃; 2: Si-OH; 3: Wasser; 4: Si-Me₃) Es zeigte sich, dass der Grad der Funktionalisierung durch eine Reaktion bei 60 °C für 17 h maximiert werden konnte.

Entgegen den in der Literatur^[43] beschriebenen Ergebnissen konnte mit TMSCl, ausgehend von einer Auswertung der korrespondierenden NMR-Spektren, ein höherer Funktionalisierungsgrad als mit HMDZ nachgewiesen werden. Dies lässt sich deutlich an dem Anstieg des Signals der –SiMe₃-Gruppe bei 0,1 ppm erkennen. Die Verschiebung des Si-OH-Peaks in den beiden Proben, die mit TMSCl bei 60 °C und RT behandelt wurden (Nr. 1 und 2 aus Tab. 3) lässt konsequenterweise auf eine geringere Anzahl freier Si-OH-Gruppen schließen. Diese Aussage folgt daraus, dass nach *M. L. Hair* im IR-Spektrum isolierte, nicht in H-Brücken eingebundene Si-OH-Gruppen zu einer Verschiebung des IR-Signals im Vergleich zu nicht-isolierten Si-OH-Gruppen führen^[69]. Mit erhöhtem Funktionalisierungsgrad sind auch auf den Glaskugeln vermehrt isolierte Si-OH-Gruppen zu erwarten, die dementsprechend auch zu einer Verschiebung des NMR-Signals führen sollten. Eine vollständige Funktionalisierung der verbliebenen Si-OH-Gruppen konnte mit den verwendeten Silanisierungsreagenzien nicht erzielt werden, was im Einklang mit der Literatur steht^[70]. Dass im Gegensatz zur erwähnten Literatur mit TMSCl ein höherer

Funktionalisierungsgrad als mit HMDZ erreicht werden konnte, lässt sich mit der Vielzahl an unterschiedlichen Glassorten mit schwankenden Gehalten an Boroxid, und damit einer unterschiedlichen Reaktivität der Oberfläche, erklären.

Eine erhöhte Modifikation der Oberfläche in Gegenwart von Triethylamin konnte experimentell nicht bestätigt werden. Daher wurde im Folgenden auf eine Zugabe von Triethylamin verzichtet. Als optimierte Reaktionsbedingungen für eine gute Funktionalisierung konnten somit TMSCl bei 60 °C für 17 Stunden nachgewiesen werden.

Messungen des Kontaktwinkels zeigten ebenfalls, dass die Hydrophobisierung mit HMDZ und TMSCl erfolgreich war, jedoch konnte mit dieser Methode der Grad der Funktionalisierung nicht quantitativ unterschieden werden. Abb. 31 zeigt jeweils zwei Glaskugeln mit einem Durchmesser von 275 µm innerhalb eines Wassertropfens. Die Bilder wurden einzeln aus einem Videomitschnitt extrahiert. In Abb. 31 links befindet sich jeweils eine mit HMDZ (links) und TMSCl (rechts) hydrophobisierte Kugel und der Kontaktwinkel lässt keine Unterscheidung des Funktionalisierungsgrades erkennen. Anders ist die Situation in Abb. 31 rechts. Hier befindet sich eine mit TMSCl hydrophobisierte Kugel (rechts) mit einer nicht funktionalisierten Kugel (links) innerhalb eines Wassertropfens und es ist deutlich die veränderte Hydrophilie zu erkennen.

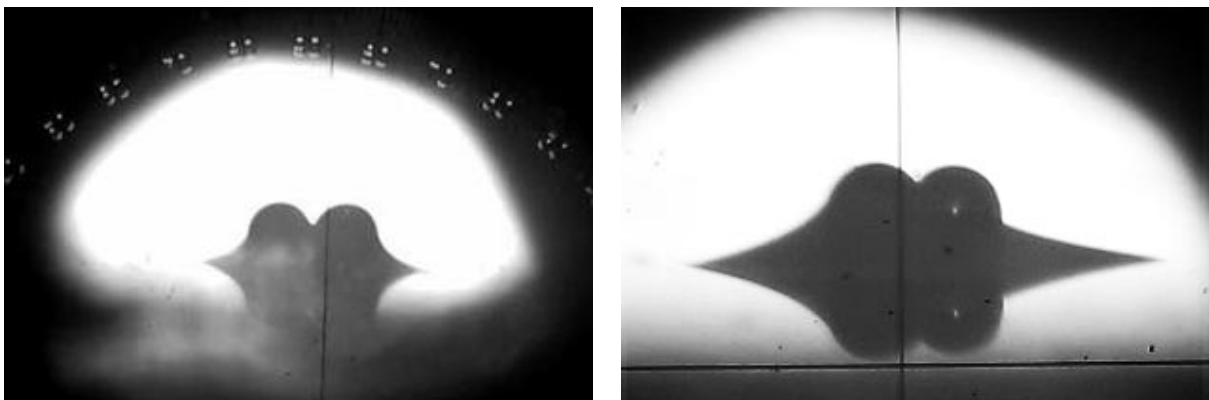


Abb. 31: **links:** je eine mit HMDZ (links) und TMSCl (rechts) behandelte Glaskugel innerhalb eines Wassertropfens **rechts:** eine mit TMSCl behandelte (rechts) und eine unbehandelte Glaskugel (links) innerhalb eines Wassertropfens

5.8. Funktionalisierung der Glaskugeln mit einem fluorhaltigen Silan

Ausgehend von den Ergebnissen der mit SiMe_3 -funktionalisierten Glaskugeln wurden die optimierten Reaktionsbedingungen (60 °C für 17 Stunden) auf die Funktionalisierung mit Trichloro(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorooctyl)silan (F-Silan) übertragen.

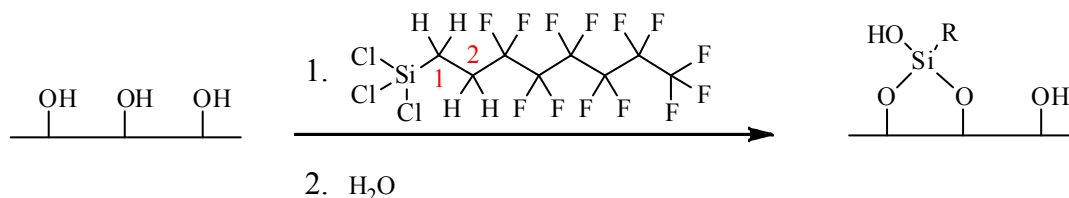


Abb. 32: Reaktion des F-Silans mit der Glasoberfläche. Die roten Zahlen beziffern das korrespondierende NMR-Signal (Abb. 33)

Da es sich bei dem F-Silan um ein Trichlorsilan handelte, wurden die Kugeln nach Abschluss der Funktionalisierung und Waschen mit den o.g. Lösungsmitteln, um Reste an nicht reagiertem F-Silan zu entfernen, zusätzlich für 2 h in heißem Wasser (60 °C) gerührt. Das Trichlorsilan kann mit der Glasoberfläche entweder unter Ausbildung von drei Si-O-Si-Bindungen abreagieren oder es reagieren nur ein oder zwei Si-Cl-Funktionalitäten mit der Oberfläche^[70]. In den letzten beiden Fällen verbleiben daher ein oder zwei Si-Cl-Gruppen am F-Silan (Abb. 32). Nachfolgende Reaktion mit Wasser überführte diese in unreaktive OH-Gruppen. Die funktionalisierten Kugeln wurden mittels ^{19}F - und ^1H -NMR-Messungen untersucht. Da die ^{19}F -NMR-Spektren der heterogenen Probe nicht aussagekräftig waren, soll hier nur das ^1H -NMR-Spektrum gezeigt werden (Abb. 33).

Da die Peaks des F-Silans im Bereich des Wasserpeaks liegen und durch die deutlich geringere Anzahl an Protonen einer CH_2 -Gruppe (2 äquivalente Protonen) im F-Silan im Vergleich mit einer SiMe_3 -Gruppe (9 äquivalente Protonen), ist kein charakteristisches Signal bei den mit dem F-Silan behandelten Glaskugeln zu sehen. Dahingegen ist aber das Verschwinden des Si-OH-Peaks deutlich zu erkennen, was auf eine vollständige Funktionalisierung hindeutet. Dieser hohe Bedeckungsgrad konnte offensichtlich durch die Verwendung eines Trichlorsilans anstelle eines Monochlorsilans erzielt werden.

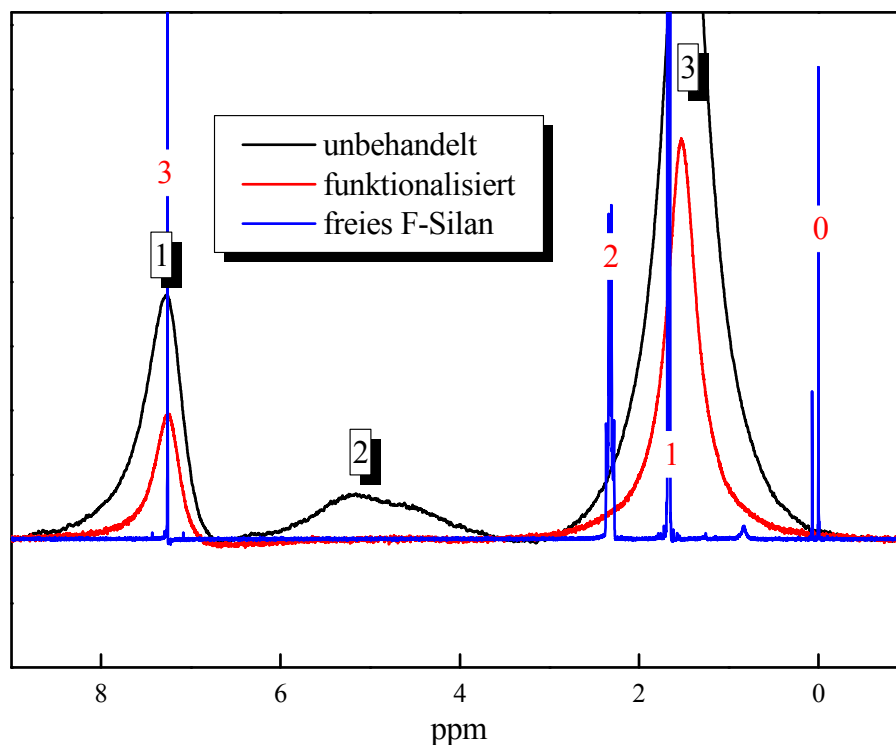


Abb. 33: NMR-Spektren der unbehandelten und behandelten Glaskugeln mit einem Durchmesser von 50 μm . [(gerahmte Nummern) **1**: CDCl_3 ; **2**: Si-OH; **3**: Wasser] Als Vergleich wird das freie F-Silan gezeigt. **0**: TMS (Referenz); **1 und 2**: F-Silan entsprechend Abb. 32; **3**: CDCl_3] Das NMR-Spektrum des feuchtigkeitsempfindlichen F-Silans wurde unter Schutzgasatmosphäre vermessen.

Zur weiteren Analyse wurden die funktionalisierten Glaskugeln mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht, da die XPS gut zur Oberflächenanalytik eingesetzt werden kann^[71] und eine hohe Empfindlichkeit für Fluor besitzt. Alle XPS-Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Für die Messungen wurde ein hemispherischer Analysator (VSW HA 100) in Kombination mit einer kommerziellen nicht-monochromatischen Röntgenquelle (Specs RQ20/38C) verwendet. Während der Messungen treffen die Röntgenphotonen unter einem Winkel von 80° zur Normalen auf einen Messfleck von einigen mm Durchmesser. Es wurde für alle Messungen die Al K_α-Linie (1.486,6 eV) verwendet. Die Elektronen wurden vom Analysator mit einer Energieauflösung von 1,1 eV und einem Winkel von 10° zur Normalen detektiert. Damit wurden die folgenden Spektren erhalten:

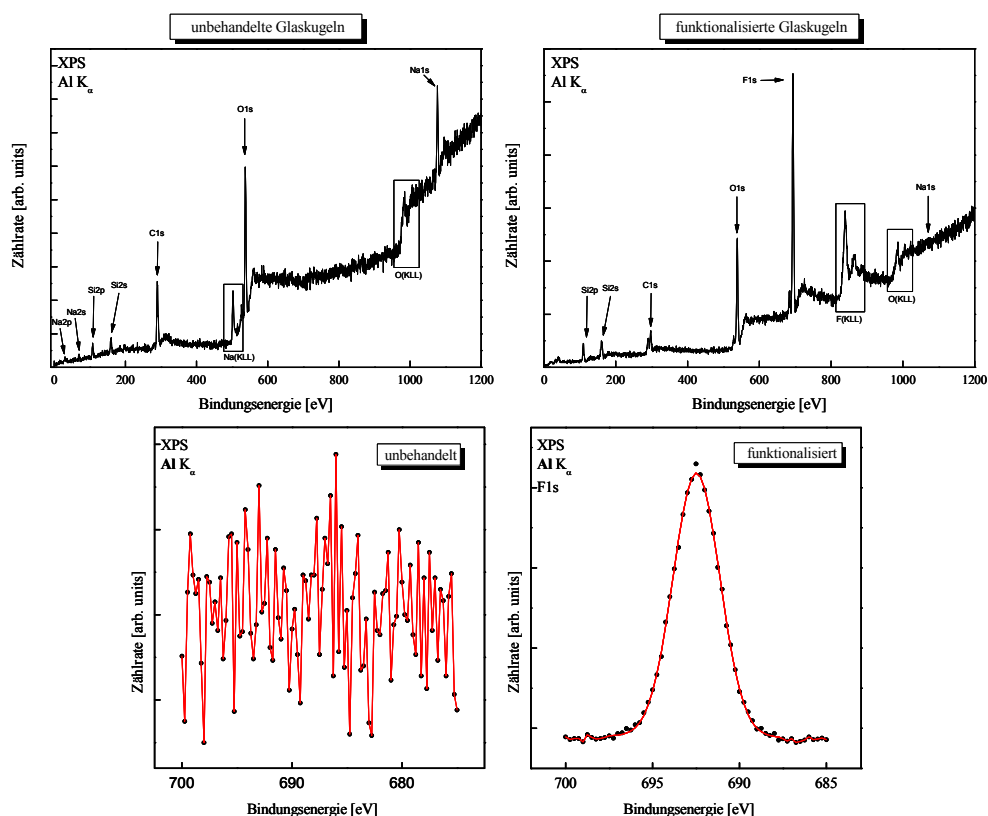


Abb. 34: oben: Übersichtsspektren unten: Detailspektren der unbehandelten und funktionalisierten Glaskugeln

Die globale Stöchiometrie, die aus den jeweiligen Detailpeaks ermittelt wurde, wird in der folgenden Tabelle dargestellt:

Tab. 4: Stöchiometrie der unbehandelten und der funktionalisierten Glaskugeln für die XPS und die Mikroelementaranalyse (Mikro-EA)

Element	unbehandelte Probe		funktionalisierte Probe	
	XPS	EA	XPS	EA
Silizium	14,2 %	46,74 %	15,7 %	46,72 %
Kohlenstoff	39,6 %	—	27,3 %	0,008 % ^{*1}
Sauerstoff	40,5 %	53,26 %	26,8 %	53,25 %
Fluor	—	—	29,4 %	0,02 %
Natrium	5,7 %	— ^{*2}	0,8 %	— ^{*2}

^{*1}: berechnet aus dem Gehalt an Fluor und der Summenformel des F-Silan-Restes

^{*2}: nicht bestimmt

Die Informationstiefe des XPS beträgt je nach verwendetem Material 10 bis 15 Atomlagen und ist daher bestens zur Charakterisierung der Kugeloberfläche geeignet. Die gelungene Funktionalisierung wird durch den Anstieg des F-Gehaltes von 0 % auf annähernd 30 % deutlich. Für eine vollständige Bedeckung der Kugeloberfläche spricht der starke Rückgang des Natriumgehaltes, welches bei den unbehandelten Proben aus der Umgebung adsorbiert wurde.

Zur exakten quantitativen Analyse wurden die Proben mittels Mikroelementaranalyse auf ihren Fluorgehalt hin untersucht. Bei der Mikroelementaranalyse wird nicht die Partikeloberfläche, sondern die Zusammensetzung der gesamten Glaskugel analysiert, indem die Probe verbrannt und die freiwerdende Menge an HF detektiert wird. Die unbehandelte Probe enthielt erwartungsgemäß keinen Fluoranteil, wohingegen der F-Gehalt der behandelten Probe bei 0,02 Gew.% lag (s. Tab. 4). Mithilfe des Kugeldurchmessers von 50 μm , der Dichte von Borsilikat von $2,23 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und einer Molmasse des eingeführten F-Silan-Restes von $M = 409,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ kann damit ein Bedeckungsgrad der Oberfläche von 9,1 Ketten pro nm^2 abgeschätzt werden (siehe Anhang). Bei einer Glasoberfläche wird im Allgemeinen von etwa 5 bis 6 Si-OH-Gruppen pro nm^2 ausgegangen^[65]. Dies sollte auch die Obergrenze der möglichen Funktionalisierung darstellen. Der abgeschätzte hohe Wert kommt demzufolge durch eine raue und damit größere Kugeloberfläche zustande (vergleiche auch Kap. 5.6.). Eine einfache Abschätzung der Zunahme der Kugeloberfläche durch eine anzunehmende Rauheit erfolgte durch die Annahme von Kegeln, welche die Oberfläche bedecken. Der Faktor der Zunahme der Oberfläche O^* oberhalb eines Kreises mit dem Durchmesser $r = 1 \text{ nm}$ durch Annahme eines Kegels mit gleichem Durchmesser und der Höhe $h = 1,5 \text{ nm}$ errechnet sich dabei über $O^* = (r^2 + h^2)^{1/2}/r$. Dies führt zu einer abgeschätzten Zunahme der Oberfläche um einen Faktor von $O^* = 1,8$. Das entspricht einem korrigierten Bedeckungsgrad von 5 Ketten pro nm^2 , was gut mit der Literatur im Einklang steht^[65]. Insgesamt konnte damit gezeigt werden, dass durch die Funktionalisierung die Kugeloberfläche vollständig mit dem F-Silan bedeckt werden konnte.

Abschließend wurde der Kontaktwinkel der modifizierten und der unbehandelten Proben in einem Wassertropfen untersucht. Dabei zeigte sich ebenfalls qualitativ, durch eine Erhöhung des Kontaktwinkels, dass die Funktionalisierung der Kugeln mit dem F-Silan erfolgreich war. In Abb. 35 sind zwei Kugeln mit einem Durchmesser von $275\text{ }\mu\text{m}$ innerhalb eines Wassertropfens gezeigt. Wie in Kap. 5.7. beschrieben, wurde auch dieses Bild aus einem Videomitschnitt extrahiert. Deutlich ist zu erkennen, dass sich die Hydrophilie beider Kugeln stark unterscheidet.

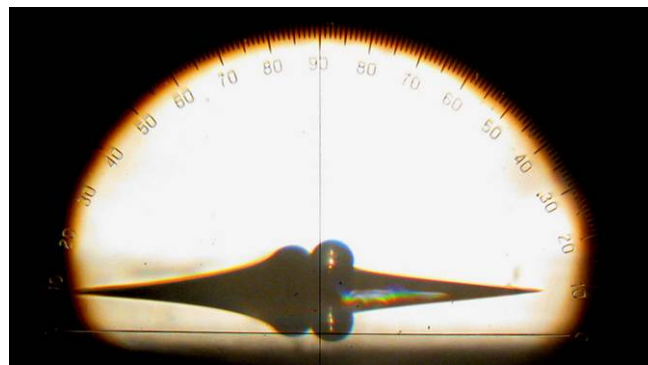


Abb. 35: Zwei Glaskugeln mit einem Durchmesser von $275\text{ }\mu\text{m}$ innerhalb eines Wassertropfens. **links:** Die Kugel wurde nicht, **rechts:** die Kugel wurde mit dem F-Silan behandelt. Es ist deutlich die Hydrophobie der fluorhaltigen Oberfläche zu erkennen.

6. Ergebnisse

6.1. Vorversuche

Alle Proben wurden auf der Fundamentalfrequenz vermessen, da die Amplitude mit einem Faktor n^{-1} skaliert. Dies bedeutet, dass Nichtlinearitäten auf dem dritten Oberton um einen Faktor 3 kleiner sind, als auf der Fundamentalfrequenz. Da sich keine prinzipiellen Unterschiede zwischen Messungen auf verschiedenen Obertönen zeigten, wurde in der Folge auf Messungen anderer Obertöne verzichtet.

Es wurden die in Kapitel 5.3. beschriebenen Copolymere dargestellt, um die Schwingquarze mit Polymeren unterschiedlicher Härte beschichten zu können. Dabei stellte sich heraus, dass der minimale Anteil an MMA, bei dem auch bei erhöhter Luftfeuchte und erhöhter Normalkraft noch gut gemessen werden konnte, bei über 50 % MMA besteht. Des Weiteren zeigte sich, dass Messungen auf Goldoberflächen bei kleinen Kugelgrößen ($D = 70 \mu\text{m}$ und kleiner) stark verrauscht waren. Dies ist u.a. auf die erhöhte Rauheit der Goldoberflächen entsprechend Kapitel 5.6. zurückzuführen. Da sich Messungen bei großen Kugelgrößen ($D = 140 \mu\text{m}$ und größer) auf einer Goldoberfläche ähnlich verhielten, wie analoge Messungen auf PMMA-Filmen, wurde im weiteren Verlauf der Arbeit auf Messungen auf Goldoberflächen verzichtet. Ein weiterer Grund lag in der Eigenschaft des Goldes, dass sich Adsorbate schnell auf den Oberflächen ablagern und somit eine reproduzierbare Oberflächenbeschaffenheit nicht gewährleistet war.

Erste Versuche wurden nicht mit dem in Kap. 5.2. aufgezeigten Versuchsaufbau getätigt, denn zunächst wurde versucht, das Metallplättchen möglichst vollständig mit Kugeln zu bedecken. Dabei stellte sich jedoch heraus, dass nicht alle Kugeln in Kontakt mit der planaren Oberfläche standen. Um dies zu vermeiden, wurde der oben gezeigte Versuchsaufbau (drei identische Glaskugeln) in der Folgezeit verwendet, denn so konnte sichergestellt werden, dass die Kugeln wirklich in Kontakt mit dem Schwingquarz standen.

Zur Fixierung der Glaskugeln wurden verschiedene Materialien getestet. Doppelband gewährleistet zwar eine einfache Handhabung der Kugeln, haftet jedoch so schlecht am Metallplättchen, so dass es regelmäßig zu einem Ablösen bzw. damit verbundenen Anhaften des Doppelbandes am Schwingquarz kam. Epoxidharzkleber wiederum hafteten sehr gut am

Metallplättchen, führten aufgrund ihrer hohen Viskosität jedoch zu recht dicken Schichten, von denen die Glaskugeln teilweise vollständig bedeckt wurden. Auch die lange Aushärtedauer führte zum Ausschluss des Epoxidharzklebers. Als sehr guter Kleber wurde schließlich der Hammerite Rostumwandler (Hammerite Products, Hilden) ermittelt. Die Trocknungsfront innerhalb einer Hammerite-Schicht schreitet zügig, aber nicht zu schnell voran, so dass die drei Kugeln in einem äquidistanten Abstand zur Mitte des Metallplättchen aufgeklebt werden konnten. Die sehr gute optische Abgrenzung der Trocknungsfront von der trockenen bzw. der nassen Schicht erlaubte es, eine etwaige Bedeckung der Glaskugeln innerhalb des Haftmediums zu verhindern bzw. zu erkennen. In der Folge wurden jeweils drei Metallplättchen mit den gleichen Glaskugeln beklebt und unter identischen Messbedingungen untersucht. Diese Versuche wurden für alle Kugelgrößen wiederholt und es stellte sich dabei eine sehr hohe Reproduzierbarkeit zwischen den einzelnen Plättchen heraus, die mit Glaskugeln gleicher Größe beklebt waren.

In Kapitel 5.5. sind die Glasübergangstemperaturen für acht verschiedene Mischungsverhältnisse von Methylmetacrylat und Butylacrylat angegeben. Da die Polymere mit ähnlicher Glasübergangstemperatur ein annähernd identisches mikrotribologisches Verhalten zeigten und die Messungen zeitintensiv sind, wurden die Versuche im Folgenden auf die Verwendung zweier repräsentativer Polymere, PMMA und P(MMA-co-BA) in einem Verhältnis von 70/30, beschränkt. Des Weiteren wurde in verschiedenen Vorversuchen ein möglicher Einfluss unterschiedlicher Polymerdicken untersucht. Dazu wurden in der Arbeitsgruppe bereits Dicken von 50 nm, 200 nm und 580 nm untersucht und annähernd identische Daten erhalten. Daher wurde sich im Folgenden auf eine Substratdicke von etwa 200 nm beschränkt, was gewährleistete, dass der Polymerfilm stets dicker als die mögliche Eindringtiefe der Glaskugeln in das weiche Medium war (Vergleich Kap. 8.2.).

Der Resonator selbst zeigt eine geringe Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Anregungsamplitude, auch *Drive Level Dependence* (Abhängigkeit der Frequenz von der Anregungsamplitude; DLD), genannt. Daher wurden die beschichteten, aber nicht mit Kugeln kontaktierten Quarze über einen Bereich von -60 dBm bis +22 dBm vermessen. Dabei stellte sich heraus, dass die Änderung der Bandbreite in geringem Maße ein nicht reproduzierbares Verhalten bei steigender Amplitude zeigt. Diese Schwankungen sind auf Spannungen innerhalb des Quarzes zurück zu führen. Je nach Einbau und Vorgeschichte des Quarzes werden diese Spannungen unterschiedlich effektiv relaxiert. Da sie im Verhältnis zu

Verschiebungen, die durch Tribologieeffekte verursacht werden, gering sind, konnten sie vernachlässigt werden. Im Gegensatz zur Änderung der Bandbreite verschiebt sich die Frequenz bei steigender Anregungsamplitude um etwa 1,1 Hz bei $u_0 = 10$ nm. Daher wurde die Änderung der Frequenz mit steigender Amplitude für den reinen Quarz vermessen und mit einem Polynom zweiten Grades (Koeffizienten: $a_0 = 0$; $a_1 = 0$ und $a_2 = 0,011$) angefitet. Diese Korrekturfunktion wurde von allen nachfolgenden Messungen abgezogen. In allen Messreihen des reinen Quarzes lag der Korrekturfaktor a_2 , wie in der folgenden Abbildung dargestellt, zwischen 0,0008 und 0,018. Die beiden gestrichelten Linien deuten den möglichen Bereich an, in dem sich die Frequenz amplitudenabhängig ändern kann. Die durchgezogene Linie zeigt den tatsächlich verwendeten Korrekturfaktor von $a_2 = 0,011$ an.

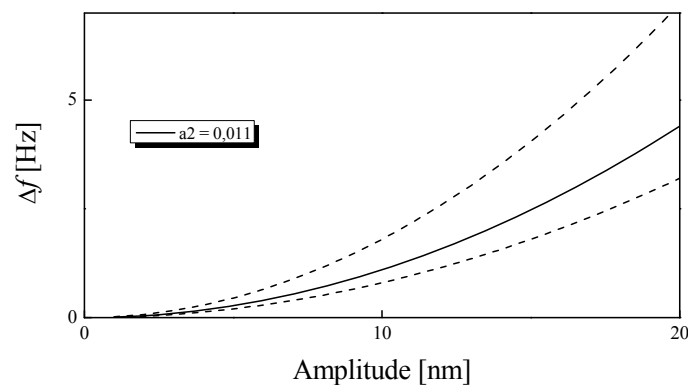


Abb. 36: Polynom zweiten Grades zur Korrektur des Frequenzshifts bei höheren Anregungsamplituden. Die durchgezogene Linie zeigt den tatsächlich gewählten, die beiden gestrichelten Linien deuten den möglichen Korrekturbereich an.

Es ist bekannt, dass Schwingquarze mit der Zeit in ihrer Eigenfrequenz driften. Dieser Drift verstärkt sich, wenn der Quarz statischen Belastungen ausgesetzt wird. Eine Beladung mit Kugeln und zusätzlichen Gewichten stellt eine solche Belastung dar, weshalb nach jeder Messreihe, die etwa einen halben Tag Zeit in Anspruch nahm, die erste Messung am Ende der Versuchsreihe wiederholt wurde. Zwischen den einzelnen Versuchen einer Messreihe wurde die Resonanzfrequenz nicht erneut bestimmt, um vorhandene Kontakte nicht zu lösen bzw. neu zu formieren. Daraus resultieren jedoch Ungenauigkeiten im Vergleich der Absolutwerte von Frequenz und Bandbreite und ihrer Analyse in Bezug auf die Kontaktsteifigkeit. Es wurde im Anschluss an die Versuche eine mögliche plastische Deformation der planaren Oberfläche mit einem optischen Mikroskop untersucht und nicht gefunden.

In Abb. 37 ist eine Übersicht gezeigt, die die charakteristischen Ergebnisse der verschiedenen Messungen beinhaltet, wobei der Datensatz A Glaskugeln mit einem Durchmesser von 50 μm und einem zusätzlichen Gewicht von +2,5 g auf P(MMA-co-BA) 70/30, der Datensatz B Glaskugeln mit einem Durchmesser von 140 μm und einem zusätzlichen Gewicht von +0,5 g auf P(MMA-co-BA) 70/30 und der Datensatz C Glaskugeln mit einem Durchmesser von 275 μm und keinem zusätzlichen Gewicht auf PMMA abbildet. Bei allen drei Messungen lag die relative Luftfeuchte bei 4 %. Der Datensatz A wird als viskoelastisches Verhalten interpretiert, bei dem sich Δf und $\Delta\Gamma$ innerhalb des Rauschens konstant verhalten. Datensatz B bildet Partial Slip Verhalten ab, indem Δf und $\Delta\Gamma$ mit steigender Anregungsamplitude sinken, respektive steigen. In Datensatz C ist deutlich der Übergang zum Gross Slip Bereich zu erkennen, bei dem $\Delta\Gamma$ nach einem Maximalwert mit steigender Anregungsamplitude wieder sinkt wohingegen Δf sich auf einem Plateauwert einpendelt.

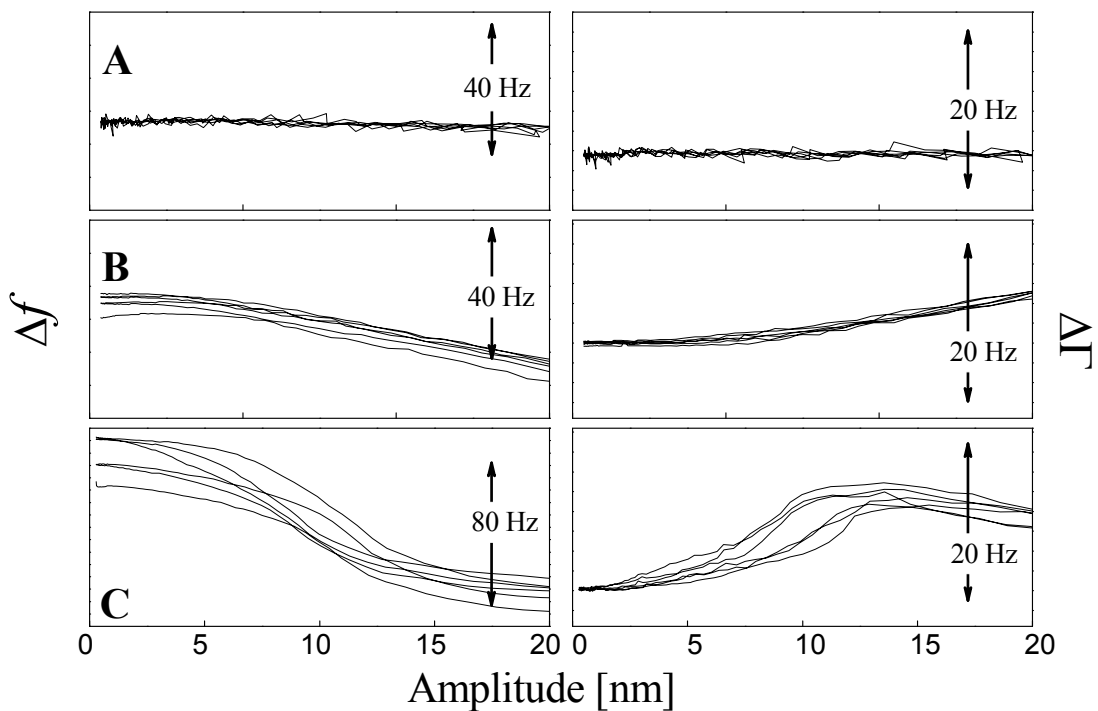


Abb. 37: Charakteristische Messergebnisse für **A:** Glaskugeln mit einem Durchmesser von 50 μm und einem zusätzlichen Gewicht von +2,5 g auf P(MMA-co-BA) 70/30, **B:** Glaskugeln mit einem Durchmesser von 140 μm und einem zusätzlichen Gewicht von +0,5 g auf P(MMA-co-BA) 70/30 und **C:** Glaskugeln mit einem Durchmesser von 275 μm und keinem zusätzlichen Gewicht auf PMMA. Bei allen drei Messungen lag die relative Luftfeuchte bei 4 %.

Die ersten beiden Messungen (A und B) weisen eine hohe Reproduzierbarkeit bei den drei Durchläufen mit steigender und den drei Durchläufen mit sinkender Amplitude auf. Allerdings erreicht die Reproduzierbarkeit in Datensatz C eine Grenze, wobei keinerlei systematische Unterschiede zwischen sinkenden und steigenden Amplitudendurchläufen gefunden wurden. Zur Vereinfachung werden daher in der Folge alle sechs Amplitudendurchläufe gemittelt dargestellt.

Unter genauerer Betrachtung des Mindlin Partial Slip fällt eine Abweichung der Theorie von den gemessenen Werten auf. Ideales partielles Abgleiten der Kugel von der Substratoberfläche ließe einen Abfall der Bandbreite, respektive ein Ansteigen der Frequenz mit konstanter Steigung erwarten. Dies ist gemäß Abb. 37 B nicht der Fall, denn es ist deutlich ein Plateau bei kleinen Anregungsamplituden zu erkennen. *Mindlin* geht in seiner Theorie davon aus, dass sich an der 3-Phasen Grenzlinie zwischen Kugel, Platte und Luft keinerlei Abrundung einstellt.



Abb. 38: Winkel zwischen einer Glaskugel und einer planaren Oberfläche. **links:** unter idealen Bedingungen mit einem spitzen Winkel zwischen beiden Körpern und **rechts:** unter realen Bedingungen mit einer Aufweichung des Kontaktes.

Im Realen ist dies nicht zu beobachten, vielmehr wird eine Aufweichung des Kontaktes erzielt. Dadurch bildet sich an der Kontaktstelle ein endlicher Krümmungsradius aus und demzufolge wird bei sehr kleinen Anregungsamplituden ein Plateau bei der Änderung von Frequenz und Bandbreite beobachtet. Dies ist in Abb. 38 schematisch skizziert. Links im Bild ist der Winkel zwischen Kugel und Substrat unter idealen Bedingungen spitz, wohingegen rechts im Bild, unter realen Bedingungen, ein abgerundeter Kontakt gebildet wird.

6.2. Variation der Kugelgröße

Zunächst wurden Kugeln variabler Größe (Durchmesser 50 μm bis 275 μm), welche auf einem Metallplättchen befestigt wurden, ohne zusätzliches Gewicht vermessen, um so den Einfluss der Kugelgröße auf die tribologischen Eigenschaften eines Kugel-Platte Systems zu untersuchen. Dabei wurden die unbehandelten Glaskugeln ohne weitere Reinigung bei einer relativen Luftfeuchte von 4 % verwendet. Die Schwingquarze wurden mit zwei verschiedenen Polymerlösungen in einem Spin Coater gemäß Kap. 5.4. beschichtet, um so eine weiche bzw. eine harte Oberfläche zu erzeugen. Die verwendeten Polymerlösungen wurden nach Kap. 5.3. synthetisiert. In Abb. 39 sind die Resultate der Messungen der verschiedenen Kugelgrößen ohne weitere Gewichtszugabe auf einem Schwingquarz, beschichtet mit einem Film aus PMMA, dargestellt. Die Kurven sind über die sechs Amplitudendurchgänge gemittelt und wurden relativ zu den betreffenden Werten bei kleinen Amplituden (Δf_0 bzw. $\Delta \Gamma_0$) dargestellt.

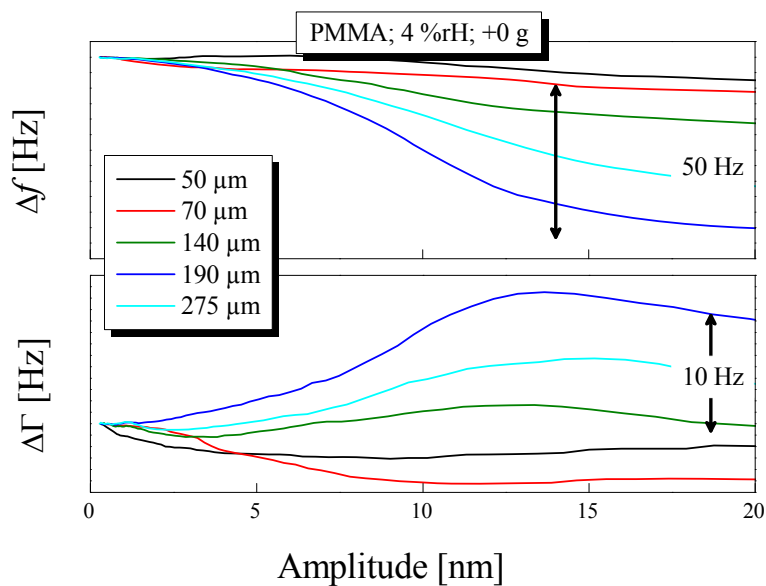


Abb. 39: Frequenz- und Bandbreitenänderung in Abhängigkeit von der Amplitude für die verschiedenen Kugelgrößen auf PMMA. Die relative Luftfeuchte betrug 4 %. Zur leichteren Analyse wurde von diesen Daten der Basiswert Δf_0 bzw. $\Delta \Gamma_0$ abgezogen.

Deutlich ist zu erkennen, dass Δf für kleine Kugeln im Bereich von einem Durchmesser von 50 μm und 70 μm mit steigender Amplitude leicht absinkt. Die Bandbreite $\Delta \Gamma$ zeigt bei kleinen Amplituden ebenfalls ein Absinken, steigt jedoch bei Amplituden größer als 13 nm wieder leicht an. Dies lässt auf ein Shake Down des Systems bei kleinen

Amplituden schließen, bei dem sich das System in einem Zustand niedrigerer Energie einspielt und erst ab Amplituden über 13 nm steigt die Bandbreite an und das System zeigt Partial Slip Verhalten. Kugeln mit einem Durchmesser von 140 μm und mehr zeigen ebenfalls das charakteristische Partial Slip Verhalten, wobei sich bei Anregungsamplituden von ebenfalls etwa 13 nm der Übergangsbereich zu Gross Slip anschließt. Dies ist deutlich an einem Absinken der Bandbreite zu erkennen. Partial Slip wurde für kleine Anregungsamplituden also nur ab einer minimalen Kugelgröße beobachtet. Dies entspricht auch den Erkenntnissen aus der Literatur, bei denen beispielsweise Unertl et. al im AFM keinerlei Partial Slip Verhalten nachweisen konnten^[72,73].

In Abb. 40 sind die verschiedenen Kugelgrößen ohne weitere Gewichtszugabe auf dem Substrat P(MMA-co-BA) 70/30 dargestellt. Die Kurven sind ebenfalls über die sechs Amplitudendurchläufe gemittelt und wurden relativ zu den betreffenden Werten bei kleinen Amplituden (Δf_0 bzw. $\Delta \Gamma_0$) dargestellt.

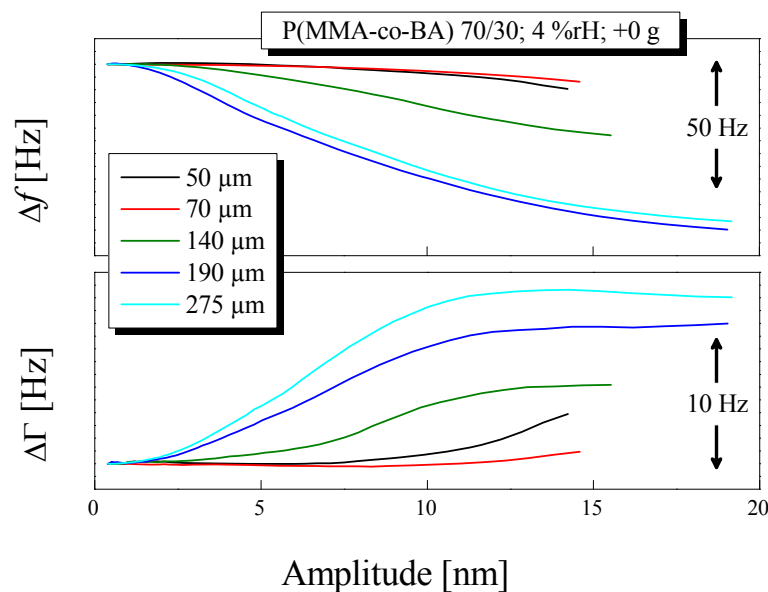


Abb. 40: Frequenz- und Bandbreitenänderung in Abhängigkeit von der Amplitude für die verschiedenen Kugelgrößen auf P(MMA-co-BA) 70/30. Die relative Luftfeuchte betrug 4 %. Zur leichteren Analyse wurde von diesen Daten der Basiswert Δf_0 bzw. $\Delta \Gamma_0$ abgezogen.

Im Gegensatz zu den Daten der Messreihe auf einem mit PMMA beschichteten Resonator zeigt sich hier, dass sich die Kugeln mit einem Durchmesser von 70 μm und kleiner instantan viskoelastisch verhalten und kein Einspielen des Systems beobachtet werden kann. Die Verläufe von Frequenz und Bandbreite bilden eine Parallele zur Abszisse. Erst ab

Anregungsamplituden von 12 nm und mehr setzt das charakteristische Partial Slip Verhalten ein und die Bandbreite steigt leicht an, während zeitgleich ein Absinken in der Frequenz zu beobachten ist. Dies lässt sich durch eine bessere Einbettung der Kugeln in die weiche Matrix, bedingt durch das weichere Substratmaterial, erklären. Glaskugeln mit einem Durchmesser von 140 μm und mehr zeigen zunächst die typische Partial Slip Signatur und gehen ab etwa 13 nm Anregungsamplitude in den Gross Slip Bereich über.

Um dieses Verhalten der unterschiedlichen Kugelgrößen zu erklären, muss ein intensiver Fokus auf die Kontaktfläche gelegt werden. Aufgrund ihrer Krümmung haben kleine Kugeln unter Beachtung der Rauheit einige wenige Mikrokontakte zur planaren Oberfläche. Je größer die Kugel, desto mehr Mikrokontakte bilden sich aus, was auch „Contact Splitting“ genannt wird^[74,75], d.h. viele Kontakte teilen die Last unter sich auf und somit ist jeder einzelne Kontakt stabiler. Mikrokontakte sind sehr stabil, da sie im Gegensatz zu einem kontinuierlichen Kontakt keine Risspropagation ermöglichen. Daher ist es also bei großen apparenten Kontaktflächen möglich, einzelne randständige Mikrokontakte zu lösen, während die zentralen Kontakte fest an die Oberfläche gekoppelt bleiben. Erst bei sehr hohen Anregungsamplituden lösen sich auch die zentralen Kontakte und der Übergang zum Gross Slip ist erreicht. Einzelne wenige Mikrokontakte bei kleinen apparenten Haftflächen sind hingegen deutlich instabiler und ein nur teilweises Abgleiten, also Partial Slip, ist nicht möglich.

6.3. Variation der Normalkraft

Im Folgenden wird der Einfluss der Normalkraft auf das tribologische Verhalten eines Kugel-Platte-Kontaktes diskutiert. Dazu wurde die Normalkraft schrittweise erhöht, indem zusätzliche Gewichte in +0,5 g Schritten auf bis zu +3 g auf die mit den Kugeln versehene Platte entsprechend Abb. 23 aufgelegt wurden. In Abb. 41 sind exemplarisch die Änderungen der Bandbreite für drei verschiedene Kugelgrößen auf einem Schwingquarz, beschichtet mit PMMA, und einer relativen Luftfeuchte von 4 %, mit unterschiedlicher zusätzlicher Beladung: +0,5 g (rot), +2 g (blau) und ohne zusätzliche Beladung (grün), dargestellt.

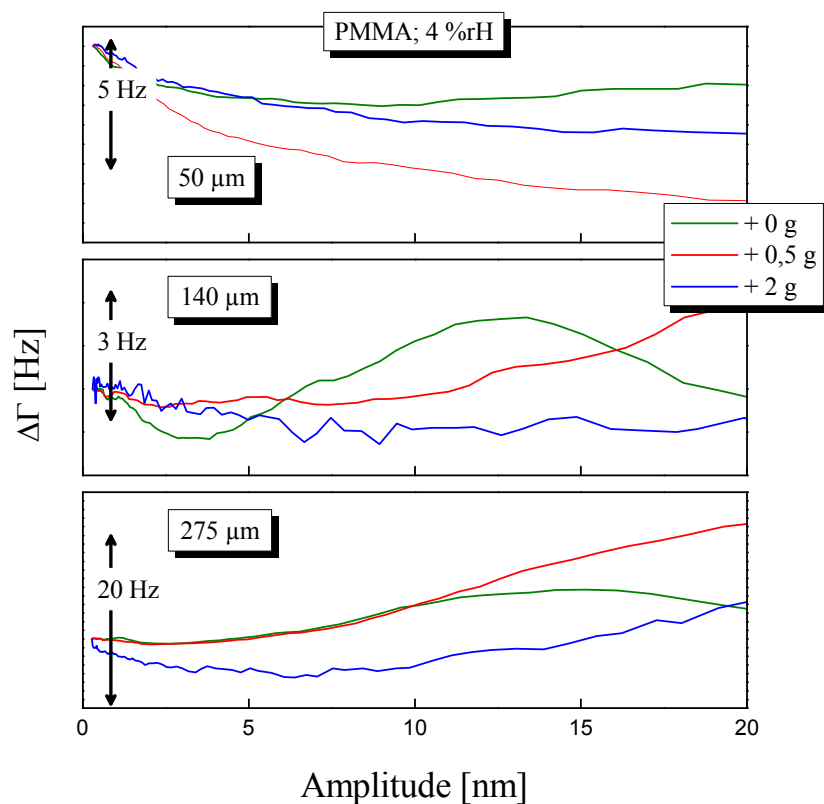


Abb. 41: Änderung der Bandbreite für Kugeln mit einem Durchmesser von **oben:** 50 µm, **Mitte:** 140 µm und **unten:** 275 µm auf einem Resonator beschichtet mit PMMA bei einer relativen Luftfeuchte von 4 %. Es sind die Messergebnisse mit einer Platte ohne zusätzliches Gewicht (grün), mit zusätzlich +0,5 g (rot) und zusätzlich +2 g (blau) gezeigt.

So zeigte sich, dass Kugeln mit einem Durchmesser von 50 µm bei niedrigen Anregungsamplituden mit unterschiedlichen Gewichten ein vergleichbares Ergebnis lieferten, dass nach einem kurzen Einspielen des Systems ein viskoelastisches Verhalten zeigt. Bei größeren Anregungsamplituden setzte unter Zugabe zusätzlicher Gewichte im Gegensatz zu den unbelasteten Proben jedoch kein Partial Slip Verhalten ein. Dies wird durch die erhöhte

Normalkraft unterdrückt und das System verhält sich auch weiterhin rein viskoelastisch. Kugeln mit einem mittleren Durchmesser (hier 140 μm) zeigen ohne zusätzliches Gewicht Partial Slip Verhalten und gelangen bei Anregungsamplituden größer als 13 nm in den Übergang des Gross Slip. Dieser Übergang wird schon bei einer sehr geringen zusätzlichen Gewichts Zugabe von +0,5 g derart verschoben, dass das System bis Anregungsamplituden von 20 nm im Partial Slip Bereich verweilt. Der Übergang zum Gross Slip konnte in dieser Messung nicht erreicht werden, da sich nicht alle einzelnen Mikrokontakte aufgrund der höheren Normalkraft lösen. Wird das Gewicht weiter erhöht, so verhält sich das System analog zu dem System mit kleinen Kugelgrößen und die charakteristische viskoelastische Signatur, eine Parallele zur Abszisse, erscheint. Bei Kugeln mit einem Durchmesser von 275 μm wird ohne zusätzliches Gewicht ein Übergang von Partial Slip zu Gross Slip bei Anregungsamplituden von etwa 12 nm beobachtet. Die Erhöhung der Normalkraft führt, ähnlich wie bei den Kugeln mit einem Durchmesser von 140 μm , zu einem Verschwinden dieses Überganges im Messbereich. Der Partial Slip Bereich dehnt sich zu höheren Amplituden hin aus und bleibt über alle zusätzlich aufgebrauchten Gewichte vorhanden. Die größte absolute Verschiebung des Übergangs in Relation zum aufgebrauchten Gewicht erfolgte über alle Messreihen bei einem zusätzlich aufgebrauchten Gewicht von +0,5 g.

In Abb. 42 sind exemplarisch die Änderungen der Bandbreite für drei verschiedene Kugelgrößen auf dem Substrat P(MMA-co-BA) 70/30 und einer relativen Luftfeuchte von 4 %, mit unterschiedlicher zusätzlicher Beladung: +0,5 g (rot), +2 g (blau) und ohne zusätzliche Beladung (grün), dargestellt. Glaskugeln mit einem Durchmesser von 50 μm verhalten sich auch bei veränderter Normalkraft bei Anregungsamplituden von unter 10 nm instantan viskoelastisch und für $\Delta\Gamma$ und Δf werden Parallelen zur Abszisse in diesem Bereich beobachtet. Mit steigender Anregungsamplitude geht das System in den Bereich des Partial Slip über, die Bandbreite steigt leicht an. Dieser Anstieg verringert sich mit steigender Normalkraft und bei einem zusätzlichen Gewicht von +2 g kann Partial Slip komplett verhindert werden. Das hohe Gewicht bedingte eine festere Einbettung der Glaskugeln in die Matrix und diese verhielten sich über alle vermessenen Anregungsamplituden viskoelastisch. Messungen mit Kugeln mit einem Durchmesser von 140 μm und 275 μm lieferten ähnliche Ergebnisse. Bei beiden Messreihen wurde, ohne die Zugabe von zusätzlichen Gewichten, zunächst Partial Slip beobachtet, welcher dann in den Übergangsbereich zum Gross Slip wechselte. Durch Erhöhung der Normalkraft wird dieser Übergangsbereich aus dem Messbereich verschoben und es wird lediglich Partial Slip beobachtet, wobei bei den Kugeln

mit einem Durchmesser von 140 μm kein qualitativer Unterschied mit steigender Normalkraft detektiert wird, wohingegen Kugeln mit einem Durchmesser von 275 μm bei erhöhten Gewicht eine geringere Steigung im Partial Slip Bereich aufzeigten.

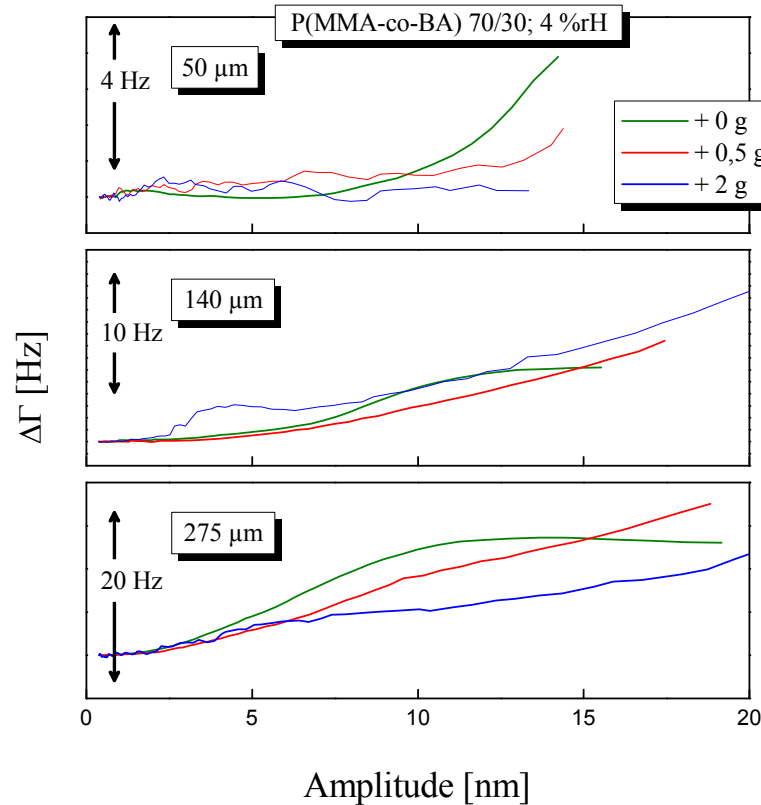


Abb. 42: Änderung der Bandbreite für Kugeln mit einem Durchmesser von **oben:** 50 μm , **Mitte:** 140 μm und **unten:** 275 μm auf P(MMA-co-BA) 70/30 bei einer relativen Luftfeuchte von 4 %. Es sind die Messergebnisse ohne zusätzliche Gewichte (grün), mit zusätzlich +0,5 g (rot) und zusätzlich +2 g (blau), gezeigt.

Generell zeigte sich, dass das härtere Substrat, PMMA, eine stärkere Adhäsion auf die Glaskugeln ausübte, als das weichere Substrat, P(MMA-co-BA) 70/30. Dies äußerte sich u.a. darin, dass Kugeln mit einem Durchmesser von 140 μm bei großer Gewichtszugabe auf einem Quarz beschichtet mit PMMA ein viskoelastisches Verhalten zeigten, also eine sehr starke Ankopplung der Kugeln an das Substrat, wohingegen sie auf dem Substrat P(MMA-co-BA) 70/30 auch bei stark erhöhter Normalkraft Partial Slip Verhalten zeigen (vergleiche Abb. 41 und 42). Des Weiteren zeigen Glaskugeln mit einem Durchmesser von 50 μm auf dem weicheren Substrat bei höheren Anregungsamplituden Partial Slip Verhalten wohingegen dieses Verhalten auf PMMA nicht beobachtet werden konnte. Dies ist erstaunlich und wurde so *nicht* erwartet. Offensichtlich nimmt also auch die chemische Beschaffenheit des Substrats einen großen Einfluss auf die tribologischen Eigenschaften des Kugel-Platte Systems. Neben

einem Einfluss der mechanischen Aspekte, in diesem Fall die Weichheit des Polymerfilms, muss auch die Wechselwirkung der Oberflächen miteinander betrachtet werden. Wie eingangs erwähnt, sind Glaskugeln hydrophil und somit können sich zwischen ihnen und dem Substrat Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Die Adhäsionskraft von polaren Verbindungen an Glasoberflächen kann z.B. mittels IR-Spektroskopie aus der Verschiebung der SiO-H-Streckschwingung abgeschätzt werden. Entsprechende Untersuchungen von Hair^[69] ergaben für Ethylacetat eine Bindungsenergie von ca. $23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}$ an eine Si-OH-haltige Glasoberfläche. Dementsprechend ist von einer ähnlich starken Bindung des strukturell fast identischen PMMA an Glas auszugehen. Untersuchungen von einer Umsetzung von PMMA mit Silica zeigen, dass sich PMMA in Form eines flachen, wasserstoffbrückengebundenen Films auf das Silica legt. Dies gilt nur, solange keine polaren Lösungsmittel wie Wasser um die Si-OH-Brücken konkurrieren^[76], wovon bei einer relativen Luftfeuchte von 4 % ausgegangen werden kann. Butylacrylat hat jedoch einen unpolaren, langen Rest, weshalb sich dort weniger gut Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können und somit die Adhäsionskraft geschwächt wird. Vergleicht man die Kontaktwinkel beider Polymere mit Wasser, bzw., da PBA flüssig ist, von PMMA ($70,9^\circ$) und Poly(n-butylmethacrylat) (91°) mit Wasser, sieht man diesen Unterschied in der Hydrophilie verdeutlicht^[77]. So wurde auch von van Damme et. al gezeigt, dass mit steigender Kettenlänge des Alkylrestes diverser Poly(n-alkylmethacrylat)e auch die Hydrophobizität steigt^[78].

Des Weiteren spielt Kapillarkondensation eine große Rolle bei der Haftung des Kugel-Platte-Systems. Bei Erhöhung der Hydrophilie des Substrats wird Wasser leichter an der Kontaktstelle kondensiert. Je mehr Wasser sich dort befindet, desto stärker wird die Stresskonzentration an der Kontaktstelle herabgesetzt und Partial Slip wird erst bei höheren Anregungsamplituden initiiert. Die folgende Abbildung soll diesen Sachverhalt verdeutlichen:



Abb. 43: Einfluss der Hydrophilie des Substrats auf die Kondensation von Wasser an der Phasengrenze des Kugel-Platte Kontaktes. **links:** hydrophobes Substrat; **rechts:** hydrophileres Substrat

6.4. Variation der Luftfeuchte

In der Folge wurden die Messreihen bei verschiedenen Luftfeuchten wiederholt, um so den Einfluss von Kapillarkräften zu untersuchen. Dazu wurden in der Probenkammer Petrischalen mit Salzlösungen bzw. trockenem Salz entsprechend Kap. 5.1. positioniert und die relative Luftfeuchte wurde über einen Luftfeuchtesensor innerhalb der Probenkammer detektiert. Generell zeigten diese Versuchsreihen ein ähnliches Verhalten, was das Auftreten der typischen Charakteristika, viskoelastisches Verhalten, Partial Slip und Gross Slip, betrifft. Allerdings sind einige markante Unterschiede doch zu beobachten. So führt ausgehend von einer relativen Luftfeuchte von 4 % eine Veränderung der Luftfeuchte zu höheren Werten hin zu einer besseren Haftung der Kugel am planaren Substrat, welche bei sehr hohen Luftfeuchten jedoch wieder verringert wird. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass mittlere relative Luftfeuchten die Stresskonzentration an der 3-Phasen Grenzfläche Kugel, Platte und Wasser herabsetzen und somit den Kontakt stabilisieren. Bei sehr hohen Luftfeuchten verschwindet dieser Effekt wieder.

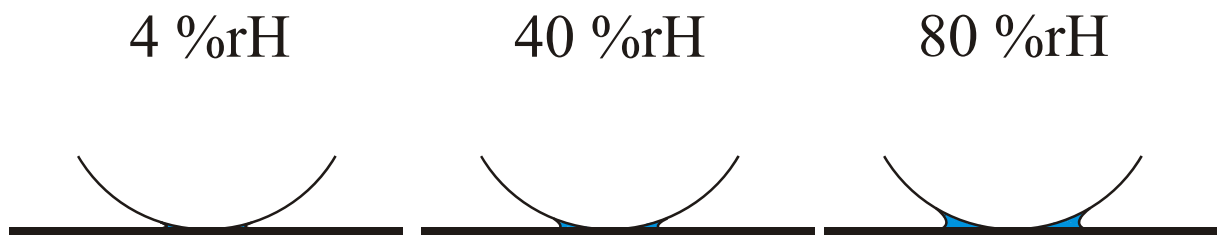


Abb. 44: Einfluss der Luftfeuchte auf die Stabilität eines Kugel-Platte Kontaktes. **von links nach rechts:** Bei sehr niedrigen Luftfeuchten wird die Kontaktfläche als nahezu trocken angesehen. Bei mittleren Luftfeuchten bildet sich ein kleiner Tropfen zwischen Kugel und Substrat aus; der Kontakt wird deutlich stabilisiert. Bei hohen Luftfeuchten bildet sich in der Kontaktzone ein größerer Tropfen aus, wodurch der Kontakt nur geringfügig stabilisiert wird.

Diese Theorie lässt sich gut an den Daten in Abb. 44 belegen. Dort sind jeweils die Änderung von Frequenz und Bandbreite bei steigender Amplitude für die drei Kugeldurchmesser 140 μm , 190 μm und 275 μm bei drei verschiedenen Luftfeuchten exemplarisch auf einem Schwingquarz, beschichtet mit PMMA, dargestellt. Die verschiedenen relativen Luftfeuchten sind farblich wie folgt voneinander abgesetzt: blau 4 %, rot 40 % und grün 80 %. Es zeigt sich, dass es bei sehr geringen Anregungsamplituden einen Bereich gibt, in dem die Frequenz annähernd konstant verläuft. Dieser Bereich, bei dem noch kein Partial Slip einsetzt, ist bei einer relativen Luftfeuchte von 40 % am stärksten ausgeprägt, d.h. dass unter diesen Bedingungen die Haftung der Glaskugeln am Substrat am stärksten ausgeprägt ist. Des Weiteren findet man ein Absinken der Bandbreite, also ein Einspielen des

Systems hin zu geringerer Energie, bei sehr kleinen Anregungsamplituden ebenfalls bei einer relativen Luftfeuchte von 40 %. Dieser Shake Down konnte nur bei relativen Luftfeuchten von 40 % beobachtet werden.

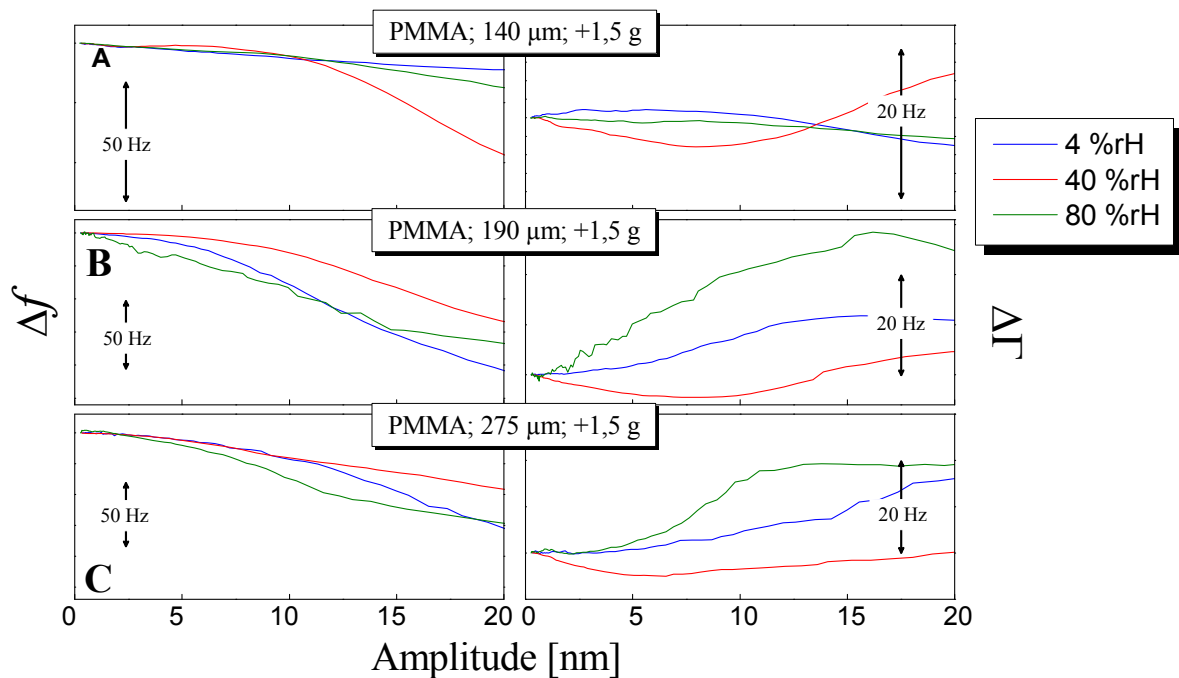


Abb. 45: Änderung von Δf und $\Delta \Gamma$ bei verschiedenen relativen Luftfeuchten für Kugeln mit einem Durchmesser von 140 μm , 190 μm und 275 μm auf einem Schwingquarz, beschichtet mit PMMA.

6.5. Variation der chemischen Kugelbeschaffenheit

Da Glaskugeln bekanntermaßen über eine hydrophile Oberfläche verfügen (siehe Kap. 5.7.), wurde untersucht, wie sich eine modifizierte Oberfläche auf das tribologische Verhalten eines Kugel-Platte Kontaktes auswirkt. Dazu wurden die Glaskugeln durch ein Silan entsprechend Kap. 5.7. behandelt und die Oberfläche gemäß Abb. 26 durch eine kovalente Anbindung von Trimethylsilylgruppen hydrophobisiert. In einem anderen Modifikationsprozess konnten die Kugeln durch ein fluorhaltiges Silan funktionalisiert werden. Die genaue Versuchsvorschrift ist in Kap. 5.8. detailliert dargestellt. Schon mit bloßem Auge konnte beobachtet werden, dass die Wechselwirkungen zwischen der planaren Oberfläche und den mit Silan behandelten Glaskugeln drastisch reduziert wurde. Bereits leichte Neigungen der Platte führten zu einem Abgleiten der Kugeln, weshalb bei diesen Messungen besonders genau auf eine horizontale Ausrichtung des Versuchsaufbaus geachtet

werden musste. Dennoch kam es bei hohen Anregungsamplituden, besonders bei den mit dem F-Silan behandelten Glaskugeln, zu einem „Wandern“ auf der Substratoberfläche wodurch stark verrauschte Messergebnisse erzielt wurden. Dieses Rauschen verstärkte sich bei erhöhter Normalkraft und konnte durch die in Kap. 6.4. wirkenden Mechanismen bei einer relativen Luftfeuchte von 40 % etwas vermindert werden. Diese schlechte Anbindung der Kugeln an die Substratoberfläche kann dadurch erklärt werden, dass sich durch die Modifikation der Glasoberfläche deutlich weniger Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den beiden Oberflächen ausbilden konnten. Analog zu einem hydrophoberen Polymer, wie beim Wechsel von PMMA zu P(MMA-co-BA) beobachtet wurde, führte die Unterdrückung der Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu einer schwächeren Adhäsion zwischen den Glaskugeln und dem Polymerfilm (s. Kap. 6.3.). Dies erklärt auch das starke Rauschen der in Kap. 6.1. beschriebenen Experimente kleiner Glaskugeln auf Gold. Auch dort konnten keine Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaut werden, was neben der erhöhten Rauheit der Substratoberfläche zu einer geringen Adhäsion beider Körper führte. Bedingt durch Kapillarkondensation und die dadurch hervorgerufene Stabilisation kann auch hier ein „Wandern“ der Kugeln auf der Substratoberfläche bei mittleren relativen Luftfeuchten vermindert werden (vergleiche auch Kap. 6.4.).

In Abb. 45 werden, da die Änderungen in der Bandbreite stark verrauschte Messergebnisse ergaben, nur die Änderungen der Frequenz für die unbehandelten und für die mit TMSCl behandelten Glaskugeln dargestellt. Die zusätzlich aufgebrachte Masse betrug bei beiden Messreihen +1,5 g, die relative Luftfeuchte lag konstant bei 4 %.

Es ist anhand der Daten zu erkennen, dass Kugeln, welche mit TMSCl behandelt wurden, weniger stark am Substrat hafteten, als die unbehandelten Proben. Dies zeigte sich daran, dass der Übergang von viskoelastischem Verhalten zu Partial Slip bei kleineren Kugelgrößen stattfand. Während unmodifizierte Kugeln unter den gewählten Versuchsbedingungen für eine Kugelgröße von 50, 70 und 140 μm noch viskoelastisches Verhalten zeigen (s. Kap. 6.3.), konnte für die modifizierten Glaskugeln das Auftreten von Partial Slip bereits ab einem Kugeldurchmesser von 140 μm beobachtet werden (Abb. 45). Dieser Effekt kann mit der schwächer werdenden Haftung der Glaskugeln über Wasserstoffbrückenbindungen mit zunehmender Hydrophobisierung und durch eine weniger stark ausgeprägte Kapillarkondensation an der Grenzfläche zu den hydrophobisierten Partikeln entsprechend Kap. 6.3. erklärt werden.

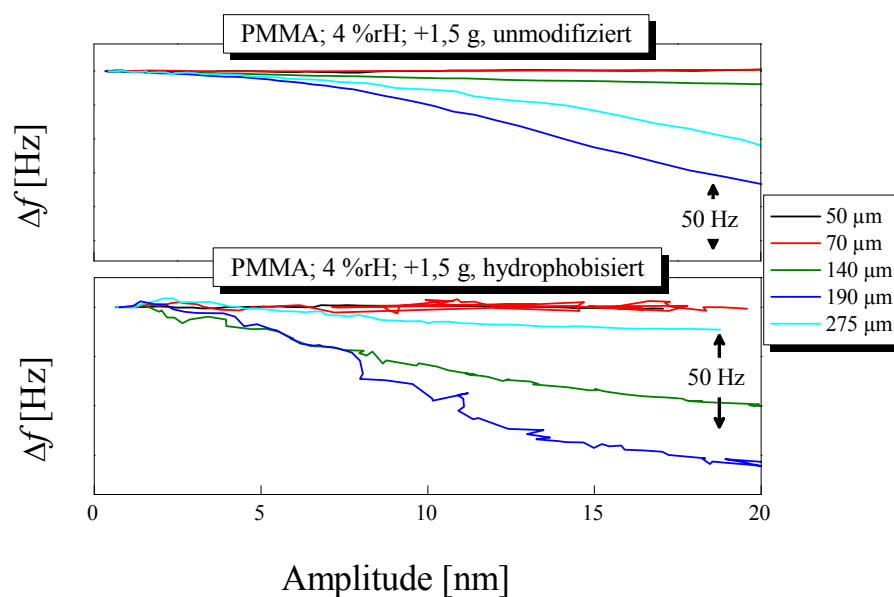


Abb. 46: Daten für die Änderung der Frequenz mit steigender Anregungsamplitude auf einem Schwingquarz, beschichtet mit PMMA. Es sind **oben:** unmodifizierte und **unten:** mit TMSCl hydrophobisierte Glaskugeln dargestellt. Die relative Luftfeuchte lag bei 4 %.

Deutlich schönere Messergebnisse wurden für das weichere Substrat P(MMA-co-BA) erhalten. In diesem Fall verhinderte die weichere Oberfläche ein „Wandern“ der Glaskugeln, so dass das Problem des Rauschens vermindert wird. Außerdem drangen die Kugeln tiefer in das weichere Substrat ein, wodurch eine größere apparente Kontaktfläche vorlag und Wechselwirkungen der Oberflächen miteinander daher einen ausgeprägteren Effekt zeigten. Die Stabilisation des Kontaktes durch Kapillarkondensation fällt hingegen bei einem hydrophoberen Substrat weniger ins Gewicht, so dass hier ein Abgleiten der Kugel von der Oberfläche erleichtert wird. In der folgenden Abbildung 47 sind die Änderungen der Frequenz für die unbehandelten und für die mit TMSCl behandelten Glaskugeln auf einem Schwingquarz beschichtet mit P(MMA-co-BA) dargestellt. Bei beiden Messreihen wurden keinerlei zusätzliche Gewichte aufgebracht und die relative Luftfeuchte lag konstant bei 4 %.

Wie erwartet, zeigte sich die verminderte Haftung auch bei diesem Datensatz anhand des Auftretens von Partial Slip bereits ab Kugeln mit einem Durchmesser von 140 μm . Die modifizierten Glaskugeln mit einer Größe von 140 μm verhielten sich im Rahmen der Messgenauigkeit identisch zu den Kugeln mit einem Durchmesser von 190 μm bzw. 275 μm . Des Weiteren konnte für alle Kugelgrößen $\geq 140 \mu\text{m}$ die charakteristische Signatur für ein Abgleiten der Kugeln, d.h. ein Absinken der Frequenz, bei niedrigeren Anregungsamplituden

im Vergleich zu den unmodifizierten Glaskugeln beobachtet werden (Abb. 47). Dies kann als ein weiteres Indiz für eine schwächere Adhäsion der modifizierten Glaskugeln auf dem Polymerfilm bzw. eine geringere Stabilisation durch kondensiertes Wasser an der Grenzfläche von Kugel und Platte gewertet werden.

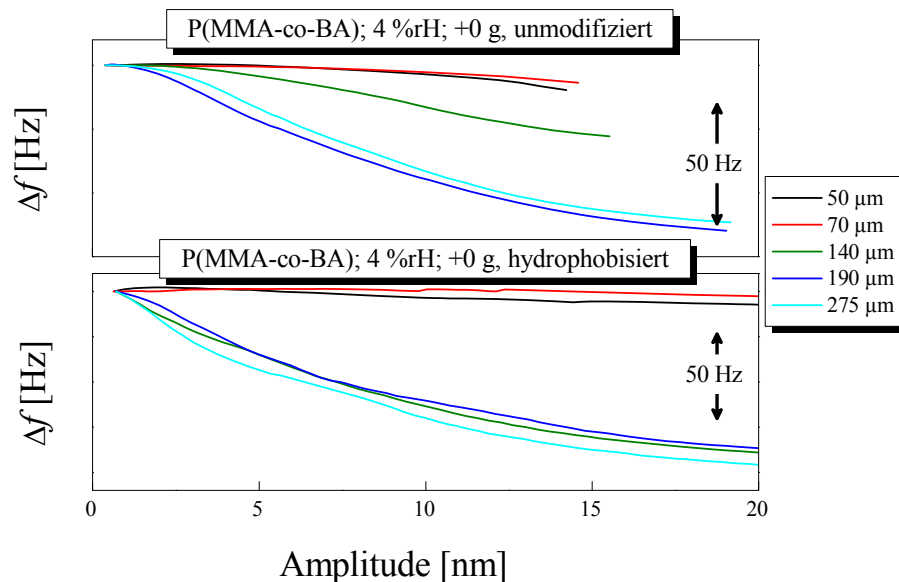


Abb. 47: Daten für die Änderung der Frequenz mit steigender Anregungsamplitude auf einem Schwingquarz, beschichtet mit P(MMA-co-BA). Es sind **oben:** unmodifizierte und **unten:** mit TMSCl hydrophobisierte Glaskugeln dargestellt. Die relative Luftfeuchte lag bei 4 %.

Wie eingangs erwähnt, waren weitere Auswertungen, insbesondere die der Bandbreite, aufgrund des sehr starken Rauschens nicht möglich. In Abb. 48 ist exemplarisch ein solcher Datensatz gezeigt.

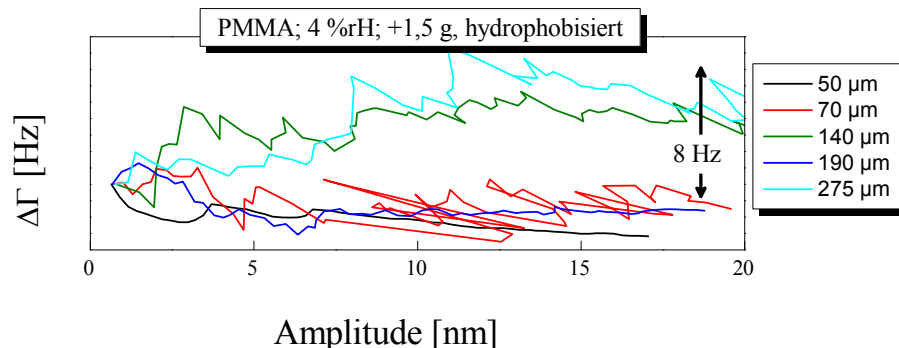


Abb. 48: Bandbreitenänderung in Abhängigkeit von der Amplitude für die verschiedenen Kugelgrößen auf einem Schwingquarz beschichtet mit PMMA bei einer relativen Luftfeuchte von 4 %. Die Glaskugeloberfläche wurde mit TMSCl hydrophobisiert.

Es handelt sich dabei um die Änderung der Bandbreite für Glaskugeln, welche mit TMSCl behandelt wurden, auf einem mit PMMA beschichteten Schwingquarz. Dabei wurde eine zusätzliche Last von +1,5 g aufgebracht und die relative Luftfeuchte lag für alle Messungen bei 4 %.

Im Fall des F-Silans wurde ein noch erheblich leichteres Abgleiten der Glaskugeln von dem Polymerfilm beobachtet. Dieses „Wandern“ der Kugeln trat in einem so starken Maße auf, dass keine auswertbaren Messergebnisse erhalten wurden. In Abb. 49 ist exemplarisch eine Messreihe der mit dem F-Silan modifizierten Glaskugeln abgebildet. Die Messreihe wurde auf PMMA mit einem zusätzlichen Gewicht von +1,5 g und bei einer relativen Luftfeuchte von 4 % aufgenommen. Die noch geringere Haftung der mit einer fluorhaltigen Verbindung funktionalisierten Glaskugeln deckte sich mit den Erwartungen, da fluoridierte Verbindungen ausgesprochen schwache Wechselwirkungen mit sowohl polaren als auch unpolaren Verbindungen eingehen („fluorophober Effekt“). Außerdem ist auf fluorhaltigen Oberflächen von einer noch geringeren Tendenz zur Kondensation von Wassertropfchen und damit einer deutlich verminderten Stabilisation des Kugel-Platte Kontaktes auszugehen.

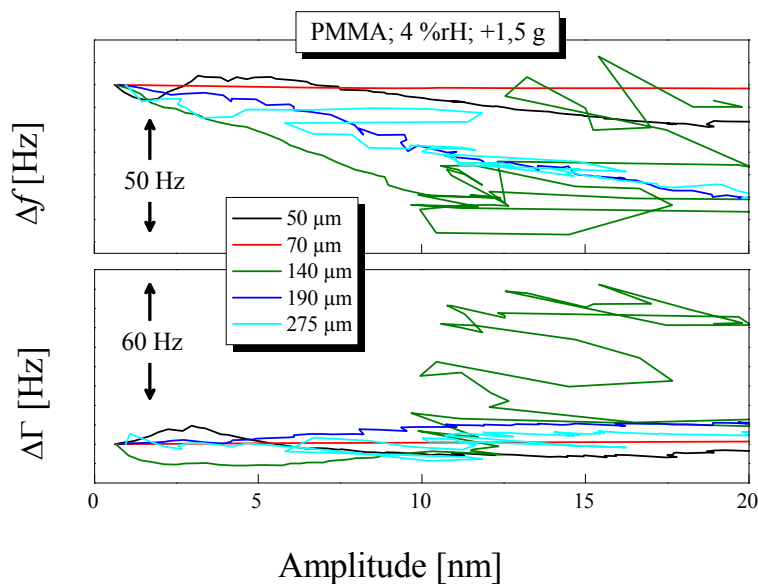


Abb. 49: Frequenz- und Bandbreitenänderung in Abhängigkeit von der Amplitude für die verschiedenen Kugelgrößen auf PMMA bei einer relativen Luftfeuchte von 4 %. Die Glaskugeloberfläche wurde mit dem F-Silan modifiziert.

Die starken Schwankungen der Amplitude resultieren aus den starken Schwankungen der Bandbreite, denn es gilt^[58]:

$$u_0 = \frac{1}{(n\pi)^2} \cdot Q \cdot d_{26} \cdot U_{el} \quad \text{Gleichung 31}$$

mit dem Q-Faktor: $Q = \frac{f}{2\Gamma}$ Gleichung 32

und dem piezoelektrischen Deformationskoeffizienten $d_{26} = 3,21 \cdot 10^{-12} \text{ m} \cdot \text{V}^{-1}$.

6.6. Amplitudensprungexperimente

In den vorausgegangenen Kapiteln wurde bisher davon ausgegangen, dass es sich bei der charakteristischen Signatur von Partial Slip auch wirklich darum handelt. Die gleiche Signatur könnte jedoch auch, wie in Kap. 4 gezeigt, auf ein Einspielen des Systems, also Shake Down, hinweisen. Daher wurden Amplitudensprungexperimente durchgeführt. Die Amplitude wird dabei nicht kontinuierlich angehoben bzw. abgesenkt, sondern schrittweise, in diesem Fall in 4 dBm-Schritten, variiert. Für jede Anregungsamplitude wurden 100 Messwerte aufgenommen.

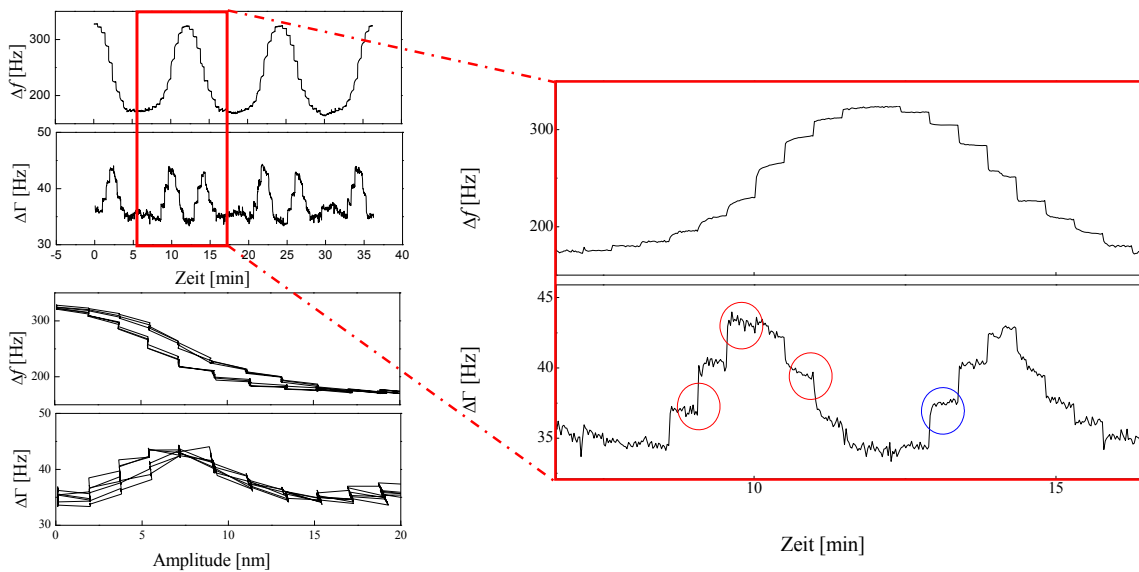


Abb. 50: Amplitudensprungexperiment unmodifizierter Kugeln mit einem Durchmesser von $140\ \mu\text{m}$, bei einer relativen Luftfeuchte von 4 % und einem zusätzlichen Gewicht von +2 g. Die Amplitude wurde in 4 dBm-Schritten erhöht und pro Anregungsamplitude wurden 100 Werte aufgenommen. Wie in den anderen Versuchsreihen auch, wurden sechs Amplitudendurchgänge vermessen. Shake Down wird durch die roten Kreise, Shake Up durch den blauen Kreis symbolisiert.

In Abb. 50 ist ein solcher Datensatz gezeigt. Es handelte sich um unmodifizierte Kugeln mit einem Durchmesser von $140\ \mu\text{m}$, die bei einer relativen Luftfeuchte von 4 % und einem zusätzlichen Gewicht von +2 g vermessen wurden. Unter diesen Bedingungen wurde zunächst Partial Slip und bei höheren Anregungsamplituden ein Übergang zu Gross Slip erwartet. Wie in den anderen Versuchsreihen auch, wurden sechs Amplitudendurchgänge vermessen. Dabei stellte sich heraus, dass die charakteristische Signatur des Übergangs von Partial Slip zu Gross Slip erhalten wurde. Trägt man nun Δf und $\Delta \Gamma$ gegen die Zeit auf, so erkennt man, dass durchaus eine Tendenz zu Shake Down (in Abb. 50 rote Kreise) und zu Shake Up (in Abb. 50 blauer Kreis) zu beobachten ist. Dabei tritt ein Shake Down deutlich häufiger als ein Shake Up auf, wobei letzteres Phänomen nicht mit Sicherheit bestätigt

werden kann, da der gemessene Anstieg der Bandbreite durchaus noch innerhalb des Rauschens liegt.

Die in Kapitel 4 dargestellten Kraft-Auslenkungs-Kurven machten eine Vorhersage für den möglichen Verlauf der Änderung der Resonanzfrequenz mit steigender Anregungsamplitude nicht möglich. Anhand der Daten ist deutlich zu erkennen, dass die Änderung der Resonanzfrequenz im Fall des Shake Downs stieg, wohingegen sie im Fall des Shake Up minimal absank.

6.7. Abschätzung des Kontaktradius sowie der Frequenzverschiebung

In diesem Abschnitt soll exemplarisch der Hertz'sche Kontaktradius abgeschätzt und die theoretische Verschiebung der Resonanzfrequenz Δf bestimmt werden. Dazu wird Gleichung 1 aus Kapitel 2.2 verwendet um zunächst den Kontaktdurchmesser a_{Hertz} nach dem Hertz-Modell zu bestimmen und so zu zeigen, dass es sich bei den untersuchten Systemen tatsächlich um Mikrokontakte handelt.

$$a_{\text{Hertz}} = \sqrt[3]{\frac{3R \cdot L}{4E^*}} \quad \frac{1}{E^*} = \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right) \quad \text{Gleichung 1}$$

Die Last L in einem typischen Experiment betrug 0,744 g, der Kugeldurchmesser 140 μm . Typische Werte für das Elastizitätsmodul E_1 von SiO_2 und die Poissonzahl ν_1 von SiO_2 liegen bei 72 GPa und 0,17^[80]. Zur Vereinfachung wird in der Folge angenommen, dass $E_1 \approx E_2$ und $\nu_1 \approx \nu_2$. Damit folgt für $a_{\text{Hertz}} = 1,5 \mu\text{m}$. Die Annahme, dass mikroskalige Kontaktphänomene betrachtet wurden, kann damit bestätigt werden.

Die theoretische Änderung der Resonanzfrequenz errechnet sich nach:

$$\Delta f = \frac{N_s}{2\pi A_{\text{eff}} Z_q} \cdot \kappa \quad \text{Gleichung 33}$$

Die Anzahl der Glaskugeln N_S betrug in jedem Versuch 3. Zur Bestimmung der Federsteifigkeit κ wird die folgende Gleichung verwendet^[53]:

$$\kappa = 2G^* \cdot a_{Hertz} \qquad \frac{1}{G^*} = \left(\frac{2 - \nu_1}{4G_1} + \frac{2 - \nu_2}{4G_2} \right) \qquad \text{Gleichung 34}$$

wobei für den Zusammenhang von Elastizitätsmodul und Schubmodul gilt:

$$G_1 = \frac{E_1}{2(1 + \nu_1)} \qquad \text{Gleichung 35}$$

Mit $A_{eff} = 33 \text{ mm}^2$ und $Z_q = 8,84 \cdot 10^6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ergibt sich für $\Delta f \approx 54 \text{ Hz}$. Der Vergleich mit den experimentellen Daten erfolgt im folgenden Kapitel.

6.8. Berechnung des Reibungskoeffizienten

In Kapitel 4 wurde bereits auf die Möglichkeit verwiesen, dass nach dem Mindlin Modell eine apparente Kontaktsteifigkeit des Kontaktes μ im Fall des Partial Slip berechnet werden kann. Dazu werden die Absolutwerte der Frequenzänderung benötigt, was aufgrund des Driftes der Frequenz durch Beladung des Quarzes hier jedoch lediglich als eine Abschätzung angesehen werden kann. Auch die Rauheit wird in der folgenden Abschätzung vernachlässigt. Generell wird das in Abb. 51 skizzierte Verfahren verwendet. Es wird die Änderung der Frequenz mit steigender Amplitude so weit extrapoliert, bis die Achsenabschnitte mit der Abszisse und der Ordinate abgelesen werden können. Aus den gewonnenen Werten kann dann μ bestimmt werden.

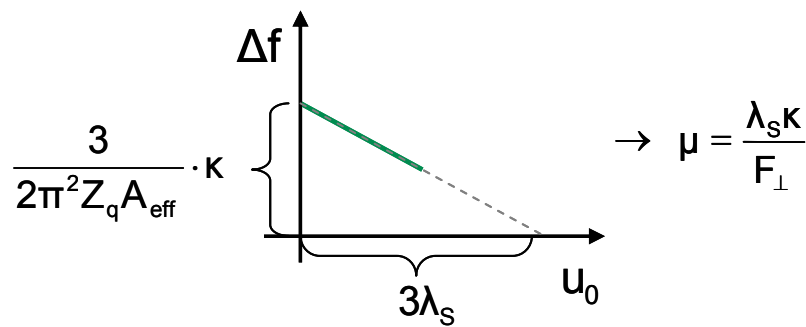


Abb. 51: Schema zur Abschätzung des apparenten Haftreibungskoeffizienten μ .

Es werden zur Abschätzung die in Abb. 37 B gezeigten Daten verwendet. Dabei handelte es sich um unbehandelte Glaskugeln mit einem Durchmesser von $140 \mu\text{m}$ auf dem Substrat P(MMA-co-BA) 70/30. Es wurde bei einer relativen Luftfeuchte von 4 % und einem zusätzlich aufgebrauchten Gewicht von $+0,5 \text{ g}$ gearbeitet, um das typische Szenario für Partial Slip zu erzeugen. Extrapoliert man die Änderung der Frequenz, so erhält man für den Achsenabschnitt der Abszisse 50 nm , für den der Ordinate 114 Hz . $A_{\text{eff}} = 33 \text{ mm}^2$ wird durch die Konduktanz G_{max} der Resonanzkurve bestimmt. Das Metallplättchen mit den aufgeklebten Kugeln hat, ohne Zugabe weiterer Gewichte, eine Masse von $0,244 \text{ g}$, was zu einer Gesamtmasse von $0,744 \text{ g}$ und entsprechend zu einer Normalkraft von $2,4 \text{ mN}$ pro Kugel führt. Aus diesen Daten ergibt sich ein apparenter Reibungskoeffizient von $1,5$. Dies liegt nah am typischen Bereich von $0,01$ bis 1 ^[79].

Die theoretischen Werte ($\Delta f \approx 54 \text{ Hz}$) aus Kap. 6.7. können nun mit den experimentellen Daten verglichen werden ($\Delta f \approx 114 \text{ Hz}$). Es zeigt sich, dass die Daten trotz eines Driftes der Frequenz mit einem Faktor 2 recht gut übereinstimmen.

Trotz Vernachlässigung der Rauheit und trotz eines Drifts der Frequenz können mit dieser Messmethode demzufolge gute Ergebnisse erzielt werden. In Abb. 51 sind alle Absolutwerte für Δf_0 für unbehandelte Glaskugeln auf P(MMA-co-BA) 70/30 mit zusätzlich aufgetragenen Gewichten bei einer relativen Luftfeuchte von 4 %, 40 % und 80 % gezeigt. Auch diese Daten zeigen die erwarteten Trends, dass Δf_0 mit steigender Kugelgröße und steigender Normalkraft größere Werte annimmt, was einer erhöhten Kontaktsteifigkeit entspricht. Lediglich die Messung der Glaskugeln mit einem Durchmesser von $275 \mu\text{m}$ bei einer relativen Luftfeuchte von 4 % muss als Ausreißer betrachtet werden.

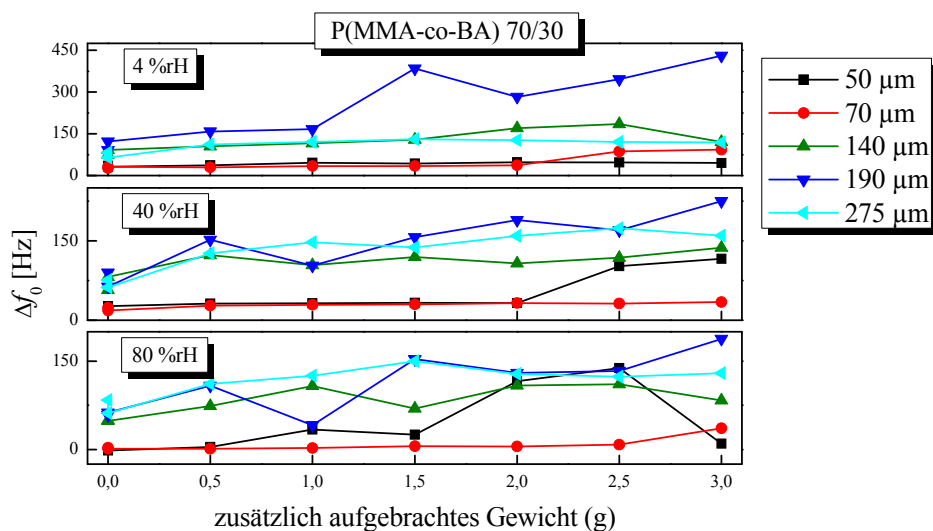


Abb. 52: Absolutwerte für Δf_0 für unbehandelte Glaskugeln auf P(MMA-co-BA) 70/30 mit zusätzlich aufgetragenen Gewichten bei einer relativen Luftfeuchte von 4 %, 40 % und 80 %.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Dissertation sollte ein Weg gefunden werden, mikrotribologische Effekte analytisch beschreibbar zu machen. Dazu wurde ein Kugel-Platte-System bestehend aus Glaskugeln in Kontakt mit einer Schwingquarzmikrowaage (QCM) mittels Impedanzanalyse untersucht und die durch die Veränderung des Kontaktes zwischen beiden Körpern hervorgerufene Änderung der Resonanzfrequenz Δf und der Halbwertsbreite der Schwingungsamplitude (kurz: Bandbreite) $\Delta \Gamma$ detektiert und analysiert. Während bei der Verwendung der QCM als klassischem Schichtdickenmonitor die Verringerung der Resonanzfrequenz mit der Masse des aufgebrachten Films korreliert, wird bei Auflegen einer genügend großen Kugel auf den Schwingquarz eine Verschiebung der Resonanzfrequenz zu höheren Werten beobachtet. Dies liegt in der Massenträgheit der Kugel begründet, welche der hochfrequenten oszillatorischen Bewegung des Schwingquarzes im MHz-Bereich nicht folgen kann. Nur bei einer ideal starr an den Quarz gekoppelten Kugel kommt es zu einem Absinken der Frequenz. Eine ideal schwere Kugel hingegen verhält sich wie eine starre Wand und kann aufgrund der Massenträgheit den Bewegungen des Schwingquarzes nicht folgen. Dies führt zu einem Anstieg in der Frequenz. Bei kleinen Amplituden und kleinen Kugeldurchmessern kann viskoelastisches Verhalten beobachtet werden. Neben der Haftung der Kugel kann es auch zu einem nur teilweisen Abgleiten der Kugel in der Kontaktzone kommen. Dieses partielle Abgleiten wird nach *Cattaneo Mindlin* „Partial Slip“ genannt und äußert sich durch einen Anstieg der Bandbreite bei zeitgleichem Absinken der Resonanzfrequenz. Wird die Anregungsamplitude weiter erhöht, so reißt der Kontakt zwischen beiden Körpern schließlich ab und ein Übergang zu „Gross Slip“, also ein vollständiges Abgleiten der Kugel, kann beobachtet werden. Ziel dieser Arbeit war es daher, die möglichen Einflussparameter auf einen Kugel-Platte-Kontakt zu untersuchen. Ein erstes Ziel war es jedoch einheitliche Untersuchungsbedingungen zu gewährleisten. Da Goldoberflächen eine hohe Rauheit aufweisen und stark dazu neigen, dass sich Adsorbate auf ihnen ablagern, wurden die Schwingquarze mit Polymerfilmen mit zwei unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen beschichtet.

In der Folge wurden auch die Glaskugeln selbst modifiziert. Entgegen der Literatur gelang es durch Verwendung von Trimethylsilylchlorid (TMSCl), einen höheren Funktionalisierungsgrad durch Einführung von Trimethylsilylgruppen als mit Hexamethyldisilazan (HMDZ) zu erzielen. Dies konnte mittels Kernresonanz-Spektroskopie

und Kontaktwinkelmessungen nachgewiesen werden (s. Kap. 5.7.). Die optimierten Reaktionsbedingungen wurden in der Folge auf ein fluorhaltiges Silanisierungsreagenz übertragen. Auch hier gelang eine sehr gute Funktionalisierung der Glasoberfläche, was sowohl mittels Kernresonanz-Spektroskopie und Kontaktwinkelmessungen, als auch durch Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie und einer Elementaranalyse bestätigt werden konnte. Es gelang durch die Verwendung eines Trichlorsilans die Umsetzung fast aller Si-OH-Gruppen, im Gegensatz zu der Verwendung eines Monochlorsilans, zu gewährleisten (s. Kap. 5.8. und 8.1).

Für die tribologischen Messreihen wurde zunächst die Kugelgröße systematisch variiert. Dazu wurden Messreihen von Glaskugeln mit einem Durchmesser von 50 μm , 70 μm , 100 μm , 140 μm , 190 μm und 275 μm miteinander verglichen (s. Kap. 6.2.). Aus bisher unverständlichen Gründen ergaben die Kugeln mit einem Durchmesser von 100 μm Resultate, die sich sehr stark von den Ergebnissen, die mit allen anderen Kugelgrößen erzielt wurden, unterschieden, dass sie in der Folge nicht weiter betrachtet wurden. Die in dieser Arbeit verwendeten Kugeln mit einem Durchmesser von 50 μm bzw. 70 μm zeigten für Anregungsamplituden bis 13 nm typischerweise viskoelastisches Verhalten. Während sich die Kugeln auf PMMA zunächst zu einem Zustand geringerer Energie bewegten (Shake Down), verhielten sie sich auf P(MMA-co-BA) zeitunabhängig viskoelastisch. Erst bei Anregungsamplituden von über 10 nm zeigt sich die charakteristische Signatur des Partial Slip. Kugeln mit einem Durchmesser von 140 μm und mehr zeigten zunächst Partial Slip Verhalten, welches ab Anregungsamplituden von etwa 12 nm bis 13 nm in den Übergang zum Gross Slip führt. Dieser Übergang konnte auf P(MMA-co-BA) bei geringfügig geringeren Anregungsenergien erreicht werden. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die Wechselwirkungen der hydrophilen Glaskugeln auf der hydrophoberen Matrix P(MMA-co-BA) durch die verringerte Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und verminderter Kondensation von Wasser und damit geringerer Tendenz zur Kapillarkondensation geschwächt waren und somit ein Abgleiten der Kugeln erleichtert wurde.

Des Weiteren wurde die Normalkraft durch Auflegen von Gewichten auf die eingangs erwähnte Trägerplatte schrittweise von +0,5 g bis +3 g verstärkt (s. Kap. 6.3.). Kleine Kugelgrößen ($D = 50 \mu\text{m}$ bzw. $D = 70 \mu\text{m}$) zeigten auch unter diesen Bedingungen viskoelastisches Verhalten, da ihre Haftung an das Substrat bzw. bei weichen Substraten ihre

Einbettung in die Matrix gesteigert wird. Da die Wechselwirkungen hydrophiler Glaskugeln mit der hydrophoberen Matrix P(MMA-co-BA) geschwächt waren (s.o.), konnte in diesem Fall bei sehr hohen Anregungsamplituden und trotz der Einbettung der kleinen Kugeln in die Matrix, die charakteristische Signatur von Partial Slip beobachtet werden. Zeigten mittlere Kugelgrößen ($D = 140\text{ }\mu\text{m}$) ohne zusätzliche Last auf einem Schwingquarz beschichtet mit PMMA noch Partial Slip bzw. Gross Slip Verhalten, so konnte das Abgleiten der Kugeln durch eine erhöhte Normalkraft vermindert und bei hohen Last sogar komplett verhindert werden. Auf der weicheren Matrix P(MMA-co-BA) konnte, bei Kugeln mit einem Durchmesser von $140\text{ }\mu\text{m}$, auch unter Erhöhung der Last Partial Slip beobachtet werden. Es zeigten sich nur geringe Unterschiede innerhalb der Messreihe. Bei Kugeln mit einem Durchmesser von $190\text{ }\mu\text{m}$ und mehr wurde ohne zusätzliches Gewicht auf beiden Polymerfilmen der Übergang zu Gross Slip beobachtet. Dieser Übergang verschob sich bei Aufbringen von Gewichten soweit zu höheren Anregungsamplituden, dass er außerhalb des Messbereichs lag.

Da bedingt durch einen Trend zur Miniaturisierung geeignete Schmiermittel in der Technik oft nicht einsetzbar sind, wurde in dieser Arbeit auf ein solches verzichtet. Stattdessen wurde bei verschiedenen relativen Luftfeuchten gearbeitet, um deren Einfluss auf einen Kontakt zwischen einer Kugel und einem planaren Substrat zu untersuchen. Dazu wurden Petrischalen mit Salzlösungen bzw. trockenem Salz im Probenraum positioniert. Es zeigte sich, dass eine mittlere relative Luftfeuchte von 40 % aufgrund kondensierter Wassertröpfchen an der Grenzfläche zwischen Kugel und Platte eine Art „Klammerwirkung“ auf das tribologische System ausüben kann, da die Stresskonzentration an der Grenzfläche Kugel, Platte und Wassertropfen herabgesetzt wurde. So war ein Abgleiten der Glaskugeln erst bei deutlich höheren Anregungsamplituden zu beobachten als bei sehr hohen bzw. sehr niedrigen Luftfeuchten (s. Kap. 6.4.).

Die verwendeten Glaskugeln wurden in ihrer Oberflächenbeschaffenheit durch Silanisierungsreaktionen chemisch modifiziert, um eine hydrophobe oder fluorhaltige Oberfläche zu erzielen und ebenfalls mit der QCM analytisch auf eine Änderung der Resonanzfrequenz bzw. ihrer Bandbreite hin untersucht. Schon mit bloßem Auge ließ sich eine schlechtere Haftung der Kugeln an der Substratoberfläche beobachten, die Kugeln „wanderten“. Dieses Verhalten führte zu so stark verrauschten Messergebnissen der Bandbreite, dass diese nicht weiter ausgewertet werden konnte. In den ebenfalls verrauschten

Daten der Resonanzfrequenz ließen sich jedoch einige Trends ablesen. So zeigte sich, dass der Abfall der Frequenz bereits bei sehr niedrigen Anregungsamplituden erfolgte, was ein typisches Resultat der geringen Wechselwirkungen zwischen Kugel und Platte darstellt. Unmodifizierte mittelgroße Glaskugeln mit einem Durchmesser von 140 μm verhielten sich unter zusätzlicher Beladung analog zu kleinen Glaskugeln. Durch die Veränderung ihrer Oberflächenbeschaffenheit neigten sie nun deutlich stärker zum Abgleiten und ergaben damit Messergebnisse analog zu großen Kugelgrößen mit einem Durchmesser ab 190 μm . Dieses Verhalten konnte durch die Funktionalisierung der Glasoberfläche mit einem fluorhaltigen Silan noch gesteigert werden (s. Kap. 6.5).

In Kapitel 6.6 sind die Ergebnisse der Amplitudensprungexperimente dargestellt. So zeigte sich, dass durch ein schrittweises Verändern der Anregungsamplitude auch zeitabhängige Prozesse sichtbar gemacht werden konnten. Ein Hinweis für einen Shake Down konnte oft gefunden werden. Auch gibt es Indizien für einen Shake Up des Systems, was jedoch im Rahmen der Messungenauigkeit nicht als sicher gewertet werden kann.

Generell erwies sich die Quarzmikrowaage als ein geeignetes Instrument, um Reibung analytisch zugänglich zu machen. Die erhaltenen Messdaten ließen trotz eines Driftes in der Resonanzfrequenz eine Abschätzung des Haftreibungskoeffizienten μ zu. Die erwarteten Trends, dass Δf_0 mit steigender Kugelgröße und steigender Normalkraft größere Werte annimmt, was einer erhöhten Kontaktsteifigkeit entspricht, wurden beobachtet.

Für die Zukunft sind eine Reihe weiterer Untersuchungen anzustreben. Zum Einen sollte die Substratbeschaffenheit dahingehend variiert werden, dass auch sehr hydrophile, mit Polyethylenoxid (PEO) beschichtete und sehr hydrophobe, mit Polystyrol (PS) beschichtete, Oberflächen analysiert werden sollten. Polystyrol lässt durch seine Hydrophobizität und seine ähnliche Härte wie die des hydrophileren PMMA auf interessante Erkenntnisse hoffen. Allerdings müsste ein Weg gefunden werden, um den Effekt des „Wanderns“ der Glaskugeln auf dem Polymerfilm zu vermeiden, wohingegen auf PEO eine stärkere Haftung zu erwarten ist, die mit dem existierenden Versuchsaufbau untersucht werden kann. Des Weiteren wäre eine Beschichtung des Schwingquarzes mit einem fluorhaltigen Polymer möglich, was besonders im Vergleich unmodifizierter bzw. mit dem F-Silan behandelter Glaskugeln neue Erkenntnisse liefern sollte. Auch die Oberflächenbeschaffenheit der Glaskugeln könnte weiter verändert werden. Als Option sei hier auf die Möglichkeit der Aufräumung oder

Glättung der Glasoberfläche durch Verwendung von KOH oder NaOH^[81] verwiesen. Auch die Hydrophilie der unmodifizierten Glaskugeln könnte weiter erhöht werden. Da der Effekt der Behandlung von Glas mittels UV/Ozon-Cleaner nur von geringer Dauer ist, könnte beispielsweise eine molekulare Schicht PEO auf die Partikel grafted werden^[82]. Sicher interessant wäre auch die Anbindung eines organischen Schmiermittels, wie beispielsweise PDMS auf die Kugeloberfläche.

Zur Bestätigung der Ausbildung kleiner Wassertropfen und der damit verbundenen Verringerung der Stresskonzentration an der Phasengrenzfläche, welche bei einer relativen Luftfeuchte von 40 % am stärksten ausgeprägt war, sollte die Kondensation von Wasser auf den verwendeten Mikrokugeln bei einer relativen Luftfeuchte von 4 %, 40 % und 80 % durch Mikrowägung genau bestimmt werden.

8. Anhang

8.1. Berechnung der Bedeckung einer 50 μm Glaskugel

Die folgende Rechnung ermittelt den Bedeckungsgrad einer Glaskugel mit einem Durchmesser von 50 μm mit dem in dieser Arbeit verwendeten F-Silan. Die Elementaranalyse ermittelte einen Anteil an F von 0,02 Gew.%, was bei 100 g der Glaskugeln 0,02 g F und einem Rest (C, H, SiO_2) von 99,98 g entspricht. Die molare Masse von F liegt bei $19 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. 20 mg F entsprechen demnach 1,053 mmol an F pro 100 g Glaspartikel. Da ein F-Silan-Rest 13 F-Atome enthält, kann dieser Wert auf 0,081 mmol Silanreste pro 100 g Partikel normiert werden. Betrachtet man das verwendete F-Silan, multipliziert also mit der molaren Masse des Restes ($M_{\text{Rest}} = 409,20 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), so werden 33,145 mg F-Silan pro 100 g Partikel erhalten. Entsprechend verbleiben $9,9967 \cdot 10^4 \text{ mg SiO}_2$ in 100 g Partikeln. Ein Gramm reines SiO_2 enthält also $8,10 \cdot 10^{-4} \text{ mmol}$ an Silanresten, was $4,88 \cdot 10^{17}$ Molekülen pro 1 g Partikel entspricht.

Mit einem Radius von $R = 25 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ ergibt sich das Volumen eines sphärischen Glaspartikels zu $V = 4/3\pi r^3 = 6,55 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3$. Mit einer Dichte von $2,23 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ entspricht dies einer Masse von $1,46 \cdot 10^{-7} \text{ g}$ je Glaspartikel. Ein Gramm enthält demnach $6,85 \cdot 10^6$ Partikel.

Mit einer Oberfläche von $O = 4\pi r^2 = 7,85 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$ pro Glaskugel erhält man eine Oberfläche von 0,054 m^2 pro Gramm an Partikeln.

Damit errechnet sich die Besetzungsdichte von $4,88 \cdot 10^{17}$ Molekülen / $5,4 \cdot 10^6 \text{ nm}^2$ zu 9,1 Ketten pro nm^2 .

8.2. Berechnung der Eindringtiefe einer Glaskugel

Die folgende Rechnung ermittelt die Eindringtiefe einer Glaskugel in das weichere Substrat. Dazu wird von einem System bestehend aus drei Kugeln mit einem Durchmesser von 50 µm ausgegangen, da diese am stärksten in das Substrat eindringen können. Des Weiteren wird von der in den Versuchen verwendeten maximalen Normalkraft von 10 mN pro Kugel ausgegangen. Damit ergibt sich nach Gleichung 2 ein Kontaktradius von 1,7 µm. Die Eindringtiefe ergibt nach Gleichung 36 maximal 58 nm.

$$d = R - \sqrt{R^2 - a^2} \qquad \text{Gleichung 36}$$

Eine Schichtdicke von 200 nm, wie in den Experimenten verwendet, verhindert demnach ein Durchdringen der Glaskugeln durch die Polymerschicht bis auf die Quarzoberfläche.

9. Literaturverzeichnis

- 1: Zhiltsova, T. V.; Oliveira, M. S. A.; Ferreira, J. A.; Integral approach for production of thermoplastics microparts by injection moulding. *Journal of Materials Science*, **2013**, 48, (1), 81-94.
- 2: Camara, M. A. ; Campos Rubio, J. C.; Abrao, A. M.; Davim, J. P.; State of the Art on Micromilling of Materials, a Review. *Journal of Materials Science and Technology*, **2012**, 28, (8), 673-685.
- 3: Nosonovsky, M.; Bhushan, B., Multiscale friction mechanisms and hierarchical surfaces in nano- and bio-tribology. *Materials Science & Engineering R-Reports*. **2007**, 58, (3-5), 162-193.
- 4: Huang, Y. ; Vasan, A. S. S.; Doraiswami, R.; Osterman, M.; Pecht, M.; IEEE Transactions on Device and Materials Reliability. *MEMS Reliability Review*. **2012**; 12; (2), 482-493.
- 5: Komvopoulos, K.; Adhesion and friction forces in microelectromechanical systems: mechanisms, measurement, surface modification techniques, and adhesion theory. *J. of Adhesion Science and Technology*, **2003**, 17, (4), 477-517.
- 6: Szlufarska, I.; Chandross, M.; Carpick, R.W.; Recent advances in single-asperity nanotribology. *J. of Physics D-Applied Physics* ; **2008**, 41, (12), 123001.
- 7: Zhang, X.; Wang, X.; Kong, W.; Yi, G. ; Jia, J.; Tribological behavior of micro/nano-patterned surfaces in contact with AFM colloidal probe; *Applied Surface Science*, **2011**, 258, (1), 113-119.

- 8:** Bureau, L.; Caroli, C.; Baumberger, T. Elasticity and onset of frictional dissipation at a non-sliding multi-contact interface. *Preceedings of the Royal Society of London Series a* **2003**, 459, (2039), 2787-2805.
- 9:** Heydenreich, L. H.; Diebner, B.; Reit, L.; *Leonardo Der Erfinder*. Belser Verlag, Stuttgart, Zürich, **1987**.
- 10:** De Coulomb; C. A.; *Théorie des machines simples*. Bachelier, Libraire, Quai des Augustins, Paris, **1821**.
- 11:** Bowden, F. P.; Tabor, D.; *Friction: An Introduction to Tribology*. Anchor Press/Doubleday, Garden City, **1973**.
- 12:** Popov, V. L.; *Kontaktmechanik und Reibung*. Springer Verlag, Zweite Auflage, Heidelberg, **2010**.
- 13:** Mayer, T. M.; de Boer, M. P.; Tribology of MEMS. *MRS Bulletin*, **2001**, 26, (4), 302-304.
- 14:** Hertz, H.; Ueber die Berührung fester elastischer Körper. *J. Reine Angew. Math.* **1881**, 92, 156-171.
- 15:** Johnson, K. L.; Kendall, K.; Roberts A. D.; Surface Energy and the Contact of Elastic Solids. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1971**, 324, 301-313.
- 16:** Johnson, K. L.; *Contact Mechanics*. Cambridge University Press, Cambridge, Neunte Auflage, **2003**.
- 17:** Derjaguin, B. V.; Müller, V. M.; Toporov Y. P.; Effect of contact deformations on the adhesion of ‘particles’, *J. Colloid Interface Sci.* **1975**, 53, 314-326.

- 18:** Muller M.V.; Yushchenko, V.S.; Derjaguin, B.V.; On the influence of molecular forces on the deformation of an elastic sphere and its sticking to a rigid plane. *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, 77, (1), 91-101.
- 19:** Derjaguin, B. V.; Müller, V. M.; Toporov Y. P.; On two methods of calculation of the force of sticking of an elastic sphere to a rigid plane. *Colloids and Surfaces*, **1983**, 7, (3), 251-259.
- 20:** Tabor, D.; The hardness of solids, *J. Colloid Interface Sci.* **1977**, 58, 145-179.
- 21:** Persson, B. N. J.; *Sliding Friction – Physical Principles and Applications*. Nanoscience and Technology. Springer Verlag, Heidelberg, erste Auflage, **1998**.
- 22:** Dowson, D.; *History of Tribology*. Longman, New York, **1979**.
- 23:** Baumberger, T.; Heslot, F.; Perrin, B.; Crossover from creep to inertial motion in friction dynamics. *Nature*, **1994**, 367, 544-546.
- 24:** Heim, L. O.; Blum, J.; Preuss, M.; Butt, H.-J.; Adhesion and friction forces between spherical micrometer-sized particles. *Phys.Rev. Lett.*, **1999**, 83, (16), 3328-3331.
- 25:** Tielens, A. G. G. M.; Dominik, C.; *Philos. Mag. A.*, **1995**, 72, 783.
- 26:** Steinem, C.; Janshoff, A.; *Piezoelectric Sensors*. Springer: Berlin, Heidelberg, New York, (5), a: 173-210; b: 122-123; c: 27-45, **2007**.
- 27:** Ballentine, D.S.; White, R.M.; Martin, S.J.; Ricco, A.J.; Zellers, E.T.; Freye, G.C.; Wohltjen, H.; *Acoustic Wave Sensors: Theory, Design and Physico-Chemical Application*. San Diego, Boston, London, **1997**, 70-139.

- 28:** Ward, M.D.; Buttry, D.A.; Insitu Interfacial Mass Detection with Piezoelectric Transducers. *Science* **1990**, 249, (4972), 1000-1007.
- 29:** Schumacher, R.; Die Schwingquarzmethode. *Chemie in unserer Zeit*, **1999**, 33, (5), 268-278.
- 30:** Lu, C.; Cazanderna, A.W.; *Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalance*. Elsevier, Amsterdam, **1984**, 1. Auflage.
- 31:** Press, W. H.; Teukolsky, S., A.; Vetterling, W. T.; Flannery, B. P.; *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, **1992**.
- 32:** Berg, S.; Johannsmann, D.; Ruths, M.; Frequency response of a quartz crystal shear-resonator during an adhesive, elastic contact in a surface forces apparatus. *J. of Applied Physics* **2002**, 92, (11), 6905-6910.
- 33:** Vig, J.; Quartz Crystals and Oszillators, **1999**.
- 34:** Laschitsch, A.; *Dynamical Measurements with Quartz-Resonators*. PhD thesis, Universität Mainz, Logos Verlag, Berlin, **1999**.
- 35:** Botton, V.E.; *Introduction to Quartz Crystal Unit Design*. Van Nostrand-Reinhold, New York, **1982**.
- 36:** Marx, K. A.; Quartz Crystal Microbalance: A useful tool for studying thin polymer films and complex biomolecular systems at the solution-surface interface. *Biomacromolecules* **2003**, 4, (5), 1099-1120.
- 37:** Janshoff, A.; Galla, H. J.; Steinem, C.; Piezoelectric mass-sensing devices as biosensors – An Alternative to optical biosensors? *Angewandte Chemie – International Edition* **2009**, 39, (22), 4004-4032.

- 38:** Saitakis, M.; Gizeli, E.; Acoustic sensors as a biophysical tool for probing cell attachment and cell/surface interactions. *Cellular and Molecular life Sciences* **2012**, 69, (3), 357-371.
- 39:** Reuber, J.; Reinhardt, H.; Johannsmann, D.; Formation of surface-attached responsive gel layers via electrochemically induced free-radical polymerization. *Langmuir* **2006**, 22, (7), 3362-3367.
- 40:** Jerkiewicz, G.; Vatankhah, G.; Lessard, J.; Soriaga, M.P.; Park, Y.S.; Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H₂SO₄ Reexamination of its mechanism through combined cyclic-voltammetry, electrochemical quartz-crystal nanobalance, and Auger electron spectroscopy measurements. *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, (9-10), 1451-1459.
- 41:** Sauerbrey, G.; Wägung dünner Schichten mit Schwingquarzen. *Phys. Verhandl.* **1957**, (8), 113.
- 42:** Sauerbrey, G.; Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z. Phys.* **1959**, (155), 206-222.
- 43:** Capel-Sanchez, M.C.; Barrio, L.; Campos-Martin, J. M.; Fierro, J. L. G.; Silylation and surface properties of chemically grafted hydrophobic silica. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, 146-153.
- 44:** Chen, Q.; Chen, Q.; Ferrais, M.; Study on Thermal Assisted Direct Bonding of Glasses for Lab-On-Chip Application through Surface Activation Process. *Advanced Materials Research* **2011**, (327), 124-129.
- 45:** Kanazawa, K.K.; Gordon, J.G.; Frequency of a Quartz Microbalance in Contact with Liquid. *Analytical Chemistry* **1985**, (57), 1771-1772.

- 46:** Borovikov, A.P.; Measurements of the Viscosity of Media by Means of Shear Vibration of Plane Piezoresonators. *Instruments and Experimental Techniques* **1976**, (19), 223-224.
- 47:** Dybwad, G.L.; A sensitive new method for the determination of adhesive bonding between a particle and a substrate. *Journal of Applied Physics*, **1985**, 58, (7), 2789-2790.
- 48:** Johannsmann, D.; Mathauer, K.; Wegner, G.; Knoll, W.; Viscoelastic properties of thin films probed with a quartz-crystal resonator. *Physical Review B*, **1992**, 46, (12), 7808-7814.
- 49:** Lucklum, R.; Behling, C.; Hauptmann, P.; Role of Mass Accumulation and Viscoelastic Film Properties for the Response of Acoustic-Wave-Based Chemical Sensors. *Anal. Chem.*, **1999**, 71 (13), 2488–2496.
- 50:** Di Rienzo, L.; Ida, N.; Yuferev, S.; Application of surface impedance concept to inverse problems of reconstructing transient currents; *IEEE Transactions on Magnetism*, **2003**, 39, (3), 1626-1629.
- 51:** Johannsmann, D.; Reviakine, I.; Richter, R. P.; Dissipation in Films of Adsorbed Nanospheres Studied by Quartz Crystal Microbalance (QCM); *Analytical Chemistry*, **2009**, 81, (19), 8167-8176.
- 52:** Berg, S.; Prellberg, T.; Johannsmann, D.; Nonlinear contact mechanics based on ring-down experiments with quartz crystal resonators. *Review of Scientific Instrument*, **2003**, 74, (1), 118-126.
- 53:** Johannsmann, D., Viscoelastic, mechanical, and dielectric measurements on complex samples with the quartz crystal microbalance. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, 10, (31), 4516-4534.

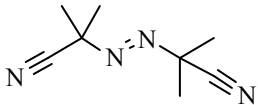
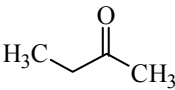
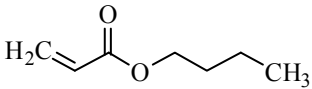
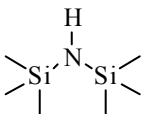
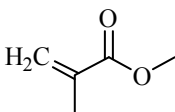

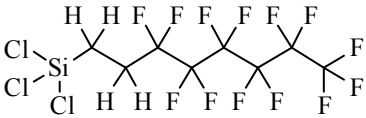

- 54:** Cattaneo, C., Sul contatto di due corpi elastici: distribuzione locale dei sforzi. *Rendiconti dell' Accademia Nazionale dei Lincei* **1938**, 27.
- 55:** Mindlin, R. D.; Deresiewicz, H., Elastic Spheres in Contact under Varying Oblique Forces. *Journal of Applied Mechanics-Transactions of the Asme* **1953**, 20, (3), 327-344.
- 56:** Berthoud, P.; Baumberger, T.; Shear stiffness of a solid–solid multicontact interface. *Proc. Roy. Soc. London A* **1998**, 454, 1615-1634.
- 57:** Melan, E.; Theorie statisch unbestimmter System aus ideal-plastischem Baustoff. *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien, Abteilung IIa*, **1936**, 145, 195-218.
- 58:** Johannsmann, D.; Heim, L. O., A simple equation predicting the amplitude of motion of quartz crystal resonators. *Journal of Applied Physics* **2006**, 100, (9), 094505.
- 59:** Daughton, W. J.; Givens, F. L.; An Investigation of the Thickness Variation of Spun-on Thin Films Commonly Associated with the Semiconductor Industry. *J. Electrochem. Soc.* **1982**, 129, (1), 173-179.
- 60:** Brandrup, J.; Immergut, E.H.; Grulke, E.A.; *Polymer Handbook*, fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc. **1999**, V/88 & VI/199 .
- 61.** Dahle, S.; Marschewski, M.; Wegewitz, L.; Viöl, W.; Maus-Friedrichs, W.; Silver nano particle formation on Ar plasma – treated cinnamyl alcohol *Journal of Applied Physics* **2012**, 111, 034902.

- 62:** Mansur, A.A.P.; do Nascimento, O.L.; Vasconcelos, W.L.; Mansur, H.S.; Chemical Functionalization of Ceramic Tile Surfaces by Silane Coupling Agents: Polymer Modified Mortar Adhesion Mechanism Implications *Materials Research* **2008**, 11, (3), 293-302.
- 63:** Gurav, A.B.; Latthe, S.S.; Kappenstein, C.; Mukherjee, S.K.; Rao, A.V.; Vhatkar, R.S.; Porous water repellent silica coatings on glass by sol-gel method *J. Porous Materials* **2011**, 18, 361-367.
- 64:** Capel-Sanchez, M.C.; Barrio, L.; Campos-Martin, J.M.; Fierro, J.L.G.; Silylation and surface properties of chemically grafted hydrophobic silica *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, 277, 146-153.
- 65:** Rao, A.V.; Nilsen, E.; Einarsrud, M.-A.; Effect of Precursors, methylation agents and solvents on the physicochemical properties of silica aerogels prepared by atmospheric pressure drying method *J. of Non-Crystalline Solids* **2001**, 296, 165-171.
- 66:** Kuhlmann, I.; Entwicklung eines Anreicherungsverfahrens zur quantitativen Bestimmung von Bor in Oberflächenwasser mit der Flammen-Atomemissionsspektrometrie, Dissertation, **1999**, Paderborn.
- 67:** Boyles, D.A.; Kellar, J.J.; Cross, W.M.; Direct Formation of Silane Coupling Agents on Glass Surfaces for Improved Composite Performance; **2003**, Grant Number: F49620-00-1-0282.
- 68:** Mitchell, T.N.; Costisella, B.; *NMR – From Spectra to Structures* Springer Verlag, Heidelberg, 2. Auflage, 2004.
- 69:** Hair, M. L., *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*, Marcel Dekker: New York, 1967.

- 70:** Hübner, E.; Allgaier, J.; Meyer, M.; Stellbrink, J.; Pyckhout-Hintzen, W.; Richter, D.; Synthesis of Polymer/Silica Hybrid Nanoparticles Using Anionic Polymerization Techniques *Macromolecules* **2010**, 43, 856–867.
- 71:** Dahle, D.; Gustus, R.; Viöl, W.; Maus-Friedrichs, W.; DBD Plasma Treatment of Titanium in O₂, N₂ and Air. *Plasma Chem. and Plasma Process* **2012**, 32, (5), 1109-1125.
- 72:** Wahl, K. J.; Stepnowski, S. V.; Unertl, W. N., Viscoelastic effects in nanometer-scale contacts under shear. *Tribology Letters* **1998**, 5, (1), 103-107.
- 73:** Unertl, W. N., Implications of contact mechanics models for mechanical properties measurements using scanning force microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **1999**, 17, (4), 1779-1786.
- 74:** Kamperman, M.; Kroner, E.; del Campo, A.; McMeeking, R. M.; Arzt, E., Functional Adhesive Surfaces with "Gecko" Effect: The Concept of Contact Splitting. *Advanced Engineering Materials* **2010**, 12, (5), 335-348.
- 75:** Majumder, A.; Sharma, A.; Ghatak, A., *Bio-Inspired Adhesion and Adhesives: Controlling by Micro-nano Structuring of Soft Surfaces*. In *Microfluidics and Microfabrication*, Chakraborty, S., Ed. Springer: 2010; pp 283-307.
- 76:** Iler, R.K.; *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry* Wiley, New York, **1979**.
- 77:** Diversified Enterprises, Claremont, NH 03743 U.S.A.; www.accudynetest.com/polytable_03.html?sortby=contact_angle (Stand: 01.02.1013).

- 78:** Van Damme, H.S.; Hogt, A.H.; Feijen, J.; Surface Mobility and Structural Transitions of Poly(n-alkyl methacrylates) Probed by Dynamic Contact Angle Measurements *Journal of Colloid and Interface Science* **1986**, 114, (16), 167-172.
- 79:** Ashby, M.F.; Jones, D.R.H.; *Engineering Materials*, Pergammon, **1980**.
- 80:** Butt, H.-J.; Cappella, B.; Kappl, M.; Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surface Science Reports*, **2005**, 59, (1-6), 1-152.
- 81:** Mellott, N.P.; Brantley, S.L.; Hamilton, J.P.; Pantano, C.G.; Evaluation of surface preparation methods for glass *Surf. Interface Anal.* **2001**, 31, 362-368.
- 82:** Ouada, H.B.; Hommel, H.; Legrand, A.C.; Balard, H.; Papirer, E.; *J. Chem. SOC., Faraday Trans. I*, **1988**, 84(11), 3865-3876.

10. Liste der verwendeten Chemikalien

Chemikalie	Formel bzw. Struktur	Hersteller	Reinheit
Ammoniumchlorid	NH_4Cl	Merck	>99 %
Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN)		Sigma-Aldrich	>98 %
2-Butanon (Methylethylketon MEK)		Sigma-Aldrich	> 99 %
Butylacrylat (BA)		Sigma-Aldrich	≥ 99 %
Deuteriochloroform	CDCl_3	Deutero GmbH	> 99 %
Ethanol (EtOH)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Merck	≥ 99 %
Hexamethyldisilazan (HMDZ)		Sigma-Aldrich	≥ 99 %
Indium	In	Sigma-Aldrich	99.95 %
Kaliumbromid	KBr	Merck	> 98 %
Kaliumcarbonat	K_2CO_3	Merck	> 98 %
Methylmethacrylat (MMA)		Sigma-Aldrich	> 99 %
Phosphorpentoxid	P_2O_5	Riedel-de Haën AG	> 98 %
schweres Wasser	D_2O	Deutero GmbH	> 99 %
Tetrahydrofuran (THF)		Sigma-Aldrich	≥ 99 %
Trichloro(1H,1H,2H,2H- perfluorooctyl)silan (F-Silan)		Sigma-Aldrich	> 97 %
Triethylamin	Et_3N	Sigma-Aldrich	≥ 99,5 %
Trimethylsilylchlorid (TMSCl)		Sigma-Aldrich	> 99 %
Zinkselenid	ZnSe	Sigma-Aldrich	99,99 %

11. Liste der verwendeten Symbole und Konstanten

A_{eff}	aktive Fläche des Quarzes
A_q	Fläche des Quarzes
a_{Hertz}	Hertzscher Kontaktradius
a_{DMT}	Kontaktradius nach der DMT-Theorie
a_{JKR}	Kontaktradius nach der JKR-Theorie
B	Blindleitwert / Suszeptanz
C_1	akustische Kapazität
c_q	Schallgeschwindigkeit des Quarzes
D	Durchmesser
d	Eindringtiefe
d_{26}	piezoelektrischer Deformationskoeffizient
d_q	Dicke des Quarzes
E_i	Elastizitätsmodul des Materials i
E^*	reduzierter E-Modul
F	Kraft
f	Frequenz
f_F	Fundamentalfrequenz
f_0	Resonanzfrequenz
F_A	Adhäsionskraft
F_N	Normalkraft
F_R	Reibungskraft
G	Wirkleitwert / Konduktanz
G_i	Schubmodul des Materials i
G_{max}	Amplitude
G_q	Schubmodul des Quarzes
h	Höhe
I	Stromstärke
L	Last
L_1	akustische Induktivität
M	Molare Masse
m_f	Sauerbrey-Dicke
n	Obertonordnung

N_S	Anzahl der Kugeln
O^*	Faktor der Zunahme der Oberfläche
P	Leistung
Q	Qualitätsfaktor
r	Kreisradius
R	Kugelradius
R_1	akustischer Widerstand
T	Periode der Oszillation
T_g	Glasübergangstemperatur
U	Spannung
u	Auslenkung
u_0	Amplitude
$u_{0,c}$	Amplitude im Zentrum des Resonators
\dot{u}	laterale Geschwindigkeit
\tilde{u}	normierte Verschiebung
U_{el}	elektrische Spannung
Y	komplexer Leitwert
z_0	Gleichgewichtsabstand
Z_L	Lastimpedanz
Z_q	akustische Impedanz des Quarzes
Γ	Halbwertsbreite
γ	Oberflächenenergie
Δ	entspricht einer Änderung
$\Delta\gamma$	Oberflächenkräfte
δ	relative Verschiebung
κ	Federkonstante
λ	Wellenlänge
λ_s	Partial Slip Länge
μ	Reibungskoeffizient / Tabor-Koeffizient
σ	Breite des Gauss-Profiles
ν_i	Poisson-Zahl des Materials i
φ	Asymmetrieparameter (beschreibt Drehung von Real- und Imaginärteil in der komplexen Ebene)
ω	Kreisfrequenz ($2\pi f$)

12. Liste der verwendeten Abkürzungen

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> (Rasterkraftmikroskopie)
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
ATR-IR	<i>Attenuated Total Reflection</i> -Infrarotspektroskopie (abgeschwächte Totalreflektion)
BA	Butylacrylat
bzw.	beziehungsweise
d.h.	das heißt
DL	<i>Drive Level</i> (Anregungsamplitude)
DLD	<i>Drive Level Dependence</i> (Variation der Anregungsamplitude)
EA	(Mikro-) Elementaranalyse
EtOH	Ethanol
HMDZ	Hexamethyldisilazan
HMDS	Hexamethyldisiloxan
IR	Infrarotspektroskopie
MMA	Methylmethacrylat
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernresonanzspektroskopie)
o.g.	oben genannten
QCM	<i>Quartz Crystal Microbalance</i> (Quarzmikrowaage)
RMS	<i>Roughness Mean Square</i> (mittlere Oberflächenrauheit)
SIC	<i>Surface Impedance Concept</i> (Konzept der Oberflächenimpedanz)
SLA	<i>Small Load Approximation</i> (Näherung für kleine Lasten)
s.o.	siehe oben
T_g	Glasübergangstemperatur
TMSCl	Trimethylsilylchlorid
u.a.	unter anderem
usw.	und so weiter
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> (Röntgenphotoelektronen- spektroskopie)
z.B.	zum Beispiel